

港湾空港技術研究所 資料

TECHNICAL NOTE
OF
THE PORT AND AIRPORT RESEARCH INSTITUTE

No.1237 September 2011

底層酸素供給に対する堆積物からのリン溶出の応答

井上 徹教
中村 由行
清家 泰
鮎川 和泰
管原 庄吾

独立行政法人 港湾空港技術研究所

Independent Administrative Institution,
Port and Airport Research Institute, Japan

目 次

要 旨	3
1. まえがき	4
2. 実験及び計算手法	5
2.1 採水・採泥現場	5
2.2 リン溶出実験	5
2.3 その他の実験手順	8
2.4 分析方法	9
2.5 数値計算	9
3. SRP溶出速度	10
3.1 実験結果	10
3.2 計算結果	12
4. 考察	13
4.1 負のSRP溶出速度について	13
4.2 SRP溶出に関する応答時間について	14
4.3 SRP溶出速度の一時的な増加について	14
5. まとめ	15
謝辞	15
参考文献	15
付録	18

Response of benthic phosphorus dynamics to oxygen supply

Tetsunori INOUE*
Yoshiyuki NAKAMURA**
Yasushi SEIKE***
Kazuyasu AYUKAWA***
Shogo SUGAHARA***

Synopsis

Short-term dynamics of soluble reactive phosphorus (SRP) transport across the sediment surface in a brackish lake due to discontinuous aeration and oxygenation operations were investigated by experimental and analytical methods. SRP release from the sediment was obviously suppressed by aeration and substantial negative SRP transfer was observed in oxygenation treatment, while a positive value was observed for N₂ bubbled cores. The negative SRP transfer was considered to be diffusive transport, caused by the SRP concentration decrease in the pore water of the sediment surface due to oxygenation. A remarkable and temporal increase in the SRP release rate was observed within one or two days after discontinuing the aeration and oxygenation, respectively, and the release rate rapidly decreased to a quasi-steady value under N₂ bubbling conditions. This temporal increase was due to the rapid release of desorbed SRP from the sediment surface, and these time-scales of unsteady dynamics in SRP transfer were well explained by the desorption and diffusion processes of SRP in the sediment surface. The results claimed the importance of SRP desorption from ferric hydroxide.

An analytical model, which is modified to express the adsorbed-SRP dynamics, could quantitatively reproduce these experimental results for anoxic and aerated conditions, but failed for oxygenation. This failure might be because that the numerical model did not formulate oxidation-reduction potential and the SRP desorption started immediately after the O₂ depletion in the model calculation.

To summarize, continuous hypolimnetic aeration and oxygenation are definitely effective approaches to suppressing SRP release from the sediment, but the effects will not be maintained without aeration/oxygenation operations. Moreover, such temporal and spatial discontinuity of oxygenation may make it difficult to understand the effects of the operations.

Key Words: Hypolimnetic oxygenation, Soluble reactive phosphorus release, Short-term dynamics, Eutrophic lagoon.

* Research Director of Coastal and Estuarine Environment Research Field

** Distinguished Researcher

*** Faculty of Science and Engineering, Shimane University

3-1-1 Nagase, Yokosuka, 239-0826 Japan

Phone : +81-46-844-5046 Fax : +81-46-844-1274 e-mail:inoue-t@ipc.pari.go.jp

底層酸素供給に対する堆積物からのリン溶出の応答

井上 徹教*・中村 由行**・清家 泰***・鮎川 和泰***・管原 庄吾***

要 旨

汽水湖沼の浚渫窪地内の堆積物を対象として、室内実験および数値計算により酸素供給停止前後のリン溶出の短期的変動について検討を行った。室内実験結果から、窒素曝気においては顕著なリンの溶出が見られたのに対し、空気曝気では明らかなリン溶出抑制効果がみられ、酸素曝気では水中から堆積物へのリンの輸送（負の溶出速度）が認められた。この負の溶出速度は、堆積物表層が酸化することにより溶存態リンが粒子状物質に吸着し、間隙水中のリン濃度が減少したため生じたものであると考えられた。一方、空気曝気を行っていた系では窒素曝気に変更後1日以内に、酸素曝気を行っていた系では窒素曝気に変更後2日以内にリン溶出の極大値を示し、その後窒素曝気の系と同程度の溶出速度に落ち着いた。この一時的なリン溶出速度の増加は、堆積物表層に蓄積されたリンが還元状態になるに從って急激に回帰したことによるものであり、これらのリンの短期間での非定常的な動態については、堆積物中におけるリンの脱着と拡散に関する時間スケールで説明が可能であった。また本実験結果により、水酸化第二鉄からのリン脱着が重要な過程であることが示された。

水酸化第二鉄からのリン脱着を表現する修正を加えた数値モデルにより窒素曝気条件や空気曝気条件の実験結果を定量的に再現することが可能であったが、酸素曝気条件の再現性は定性的なものにとどまった。これは、数値計算には高酸素濃度化で特異的に起こる現象が定式化されておらず、酸素曝気による堆積物表層の酸化還元電位の上昇、窒素曝気変更後の酸化還元電位低下に要する時間を表現できていないためであると考えられる。

酸素供給は一時的にリンの溶出を抑制することが可能であるが、酸素供給停止後もその効果を継続させることは困難であることが示された。また、このような非定常的な変動が、現場観測データの解釈を難しくしている可能性が指摘された。

キーワード：酸素供給，リン溶出，非定常過程，汽水湖沼

* 沿岸環境研究領域 上席研究官

** 研究主監

*** 島根大学 総合理工学研究科

1. まえがき

埋め立て工事のための土砂採取の結果、日本国内の沿岸域では浚渫による窪地が多く残されている（中村，2006）．窪地内部ではほとんどの場合目立った流動がないため、明瞭な密度成層が形成される．この場合、水塊の鉛直方向の混合が抑制されるため、底層の貧酸素化、無酸素化が生じる（国立環境研究所，1996）．このような環境下では、硝化脱窒反応が阻害されるために底層水中へ窒素が蓄積する．また、鉄、マンガン、酸化物が還元されるため、それらに吸着していたリンも溶脱し、底層水中へと蓄積する．さらに酸化還元電位が低下すると、硫酸還元反応がおこるため、それにより生じた硫化物の溶出もおこる（例えば、佐々木ら，1996；Höhener and Gächter 1994；Holmer and Storkholm 2001）．このように、底層の貧酸素化、無酸素化はそこでの呼吸活性に影響を与えるのみならず、様々な物質循環にも影響を与える問題である．

窪地での底層貧酸素水塊を解消するための抜本的な解決策としては埋め戻しが考えられるが、これには非常に多額の経費が必要となり、施工中の水質保全についても注意する必要がある．これにかわる水質改善技術として底層曝気が挙げられるが、主に多量の空気で曝気することによる成層破壊、深層空気曝気による酸素供給、深層純酸素供給の3つに大別することができる．成層破壊は実用的な手法であると考えられており、これまで多くの湖沼や貯水池で採用されてきた（例えば、Burns 1998；Ismail et al. 2002；Chipofya and Matapa 2003）．一方、空気を用いた深層曝気も成層した湖沼での水質改善に有効な手法であると考えられており（McQueen and Lean 1986；Beutel and Horne 1999），その効果を検証するための研究が行われている（例えば、Ashley 1983）．しかし、これら2つの手法には既にいくつかの問題点があることも指摘されており、装置稼働に伴う底層酸素消費の増大、偶発的な成層破壊の発生や過飽和溶存窒素濃度に達するリスクなどが挙げられている（Fast and Lorenzen 1976；Beutel and Horne 1999）．

既存の多くの深層曝気では酸素の供給源として空気が用いられているが（Beutel and Horne 1999），純酸素を使用した曝気法もより効果的な手法として実用に供されている（Prepas et al. 1997）．初期の純酸素供給システムの最も優れた適応例の一つとしては、Fast et al. (1975a)により導入されたSide Stream Pumping System (SSPS)がある．Fast et al. (1975a)の研究例では、SSPSの稼働により、成層を破壊することなく、底層酸素濃度を上げることができたとされる．その後、多様な純酸素供給システムが開発され、検討されてきた．その一例として、Gantzer et al. (2009)は上水供給を

目的とした貯水池において設置された底層純酸素供給システムについて検討しており、底層の溶存態マンガン濃度を最大97%減少させることを確認している．その他の純酸素供給システムについては、Beutel and Horne (1999)やSingleton and Little (2006)にまとめられているので参照されたい．

純酸素供給の利点としては、高い酸素供給効率をもつこと、曝気量を抑えられるため底層における乱れ発生の低減

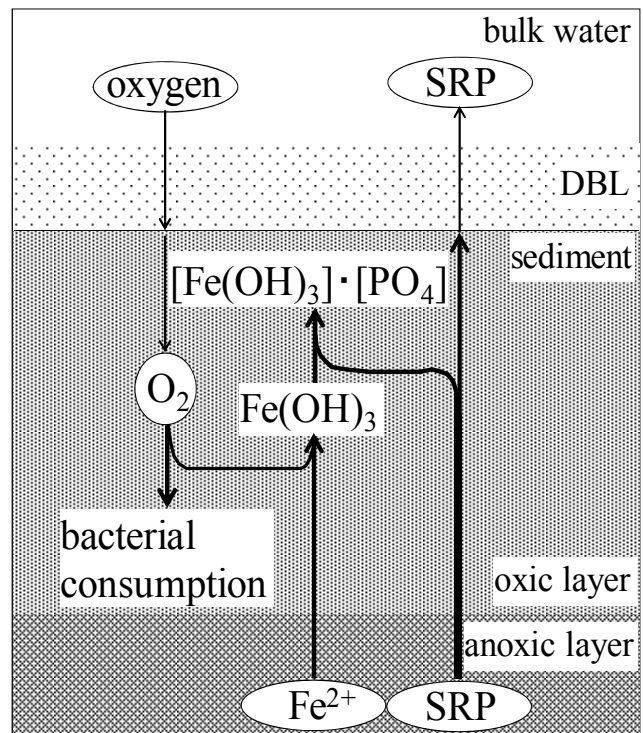


図-1 酸化条件下でのリン酸イオン（soluble reactive phosphorus, SRP）溶出機構に関する概念図．酸素は直上水から拡散境界層（Diffusive Boundary Layer; DBL）を経由して拡散により堆積物表層へ供給される．堆積物へ供給された酸素は堆積物内部において化学反応と生物反応により消費されるが、ここでは化学反応として第一鉄イオン（ Fe^{2+} ）の酸化を記載している．一方、SRPは還元層（anoxic layer）において堆積物粒子からの脱着によって供給され、鉛直方向の濃度勾配に起因する拡散によって堆積物表層の酸化層（oxic layer）へと移動する．SRPは酸化層内では水酸化第二鉄（ここでは $Fe(OH)_3$ と記載）に吸着される性質を持つため、酸化層では吸着を免れたSRPのみが拡散により直上水へと輸送される．一方、酸化環境から還元的な環境へと変化すると、堆積物表層の水酸化第二鉄は鉄還元細菌やより還元作用の高い物質により還元され、同時に吸着していたSRPも脱着し、底層水中への溶出する（井上ら 1999より一部改編）．

が見込め装置稼働に伴う底層酸素消費増大を抑制することができること、偶発的な成層破壊リスクが低減されること (Beutel and Horne 1999)、溶存窒素が過飽和濃度に達するリスクを回避することができること (Fast et al. 1975b; Fast and Lorenzen 1976) などが挙げられる。一方、底層の貧酸素または無酸素水塊の解消には、酸素濃度の増加に伴う生物の加入という効果以外にも、堆積物からの水質汚濁関連物質の溶出抑制効果があることが知られている (例えば、Berner 1973)。この代表的な例として、堆積物からのリン溶出速度の底層酸素濃度への依存性が知られている (Ishikawa and Nishimura 1989; 中村 1997)。これは、酸化条件下においては、堆積物表層 (酸化層) に水酸化第二鉄が生成され、これがリンを吸着する働きをするためである (Ishikawa and Nishimura 1989; 井上ら 1999, 図-1参照)。このように、堆積物からのリン溶出過程には、表層堆積物の酸化還元電位が直接的な影響を及ぼす (Boström et al. 1988; Ishikawa and Nishimura 1989; Caraco et al. 1993) ため、空気または純酸素を用いた深層曝気システムは、堆積物からのリン溶出を抑制する最も直接的で効果的な手法であり、その効果は容易に確認できるものと期待される。この観点を踏まえ、これまでも深層曝気システムによる堆積物からのリン溶出抑制効果については理論的、実験的に検討がなされてきた (例えば、Nakamura and Inoue 1996; Prepas and Burke 1997)。しかし、装置の稼働により底層の酸素濃度の増加が確認できる場合でも、リン溶出に対する効果をはっきりと確認できない場合や (Fast and Lorenzen 1976; Beutel and Horne 1999)、効果が全く見られない場合 (Gächter and Wehrli 1998) などが報告されている。この理由としては、データセットが十分でないこと、同時に行われている他の水質改善策の影響が強いこと、外部負荷が変動したことなどが挙げられているが (Prepas and Burke 1997)、総合的に確度が高いと判断される説明は未だなされていない。

一方、上述のシステム稼働に伴う水質改善効果を確認するための調査や観測は、中長期的な影響を把握するために、一般的には1週間またはそれ以上の間隔でなされることが多い (例えば、Prepas and Burke 1997)。しかし、堆積物からのリン溶出は、酸化還元電位の変化に対してより短い時間スケールで応答することが指摘されている (Gächter and Meyer 1993; Inoue et al. 2000; Wang et al. 2008)。そのため、そのような短時間スケールでのリン溶出の変動は、中長期的な観測結果に対してはその積分値のみが反映されることとなり、現場観測データの解釈を困難にしている可能性がある。しかしながら、底層への純酸素供給に対するリン溶出過程の短時間スケールでの応答、特に曝気停止後の応答については、これまでほとんど検討がなされていない (Löfgren

and Böstrom 1989; Gunnars and Blomqvist 1997)。本研究では、鳥取県と島根県の県境に位置する汽水湖沼である中海の浚渫窪地において採取された未攪乱堆積物コアを用い、室内実験により酸素供給時および酸素供給停止後のリン溶出の1週間以内の短期的変動について検討を行った。また、実験系においては時空間的な分解能に限界があるため、より詳細な検討については非定常数値モデルにより行い、実験結果との比較を行った。

2. 実験及び計算手法

2.1 採水・採泥現場

中海は、鳥取県と島根県との県境に位置する、面積86.8 km²、平均水深5.4 mの浅い富栄養化した潟湖である (図-2)。中海東部に位置する米子湾内では、過去の大規模な沿岸部埋め立て工事のため、いくつかの浚渫窪地が残されている。後述の室内実験に供した未攪乱堆積物コアは、これらの浚渫窪地の一つの中央部分 (35° 26' 17" N, 133° 16' 23" E) において2007年9月28日に採取した。この浚渫窪地の平均水深は13 mを超え、鉛直断面の形状はほぼ矩形状となっている。浚渫窪地中央部の水深は、潮汐と気象条件により14.0 mから14.7 mの範囲で変動する。夏季においては内部に強固な密度成層が形成され、水質の鉛直分布は水平方向にほぼ一様となっている。平均的には塩分とpHは表層でそれぞれ20.9 psuと8.3、底層でそれぞれ31.7 psuと7.7程度で推移する。このように強固な密度成層の形成に伴い、夏季には底層の酸素が完全に枯渇する。

採泥には高さ50 cm、内径8.5 cmの円筒形アクリルパイプを用い、スキューバダイビングにより堆積物表層を乱さないよう慎重に採取した (付録A, B参照)

2.2 リン溶出実験

採取された未攪乱堆積物コア (写真-1参照) は速やかに実験室に持ち帰り、各コア間で実験上の特性に違いがないよう、コア底面から余剰の堆積物を除去することで堆積物高さを揃えた。その後、現場底層水温にほぼ等しい25°Cに調節した恒温室内に設置した。設置後、直上水中での生化学的な反応を可能な限り抑制させることを目的として、コア上部の直上水は一旦全て排出した後、堆積物コア採取地点付近で採取しガラス繊維フィルター (Whatman, GF/F) でろ過した底層水を、堆積物がまき上がらないよう注意して加えた。直上水内の酸素濃度は窒素ガス、空気、酸素ガスで曝気することで調整した (写真-2参照)。曝気は、直上水が十分に攪拌され浮遊粒子の沈降は防げるが、巻き上げはおこらない程度の強度に調整した。各実験条件に対し3本、

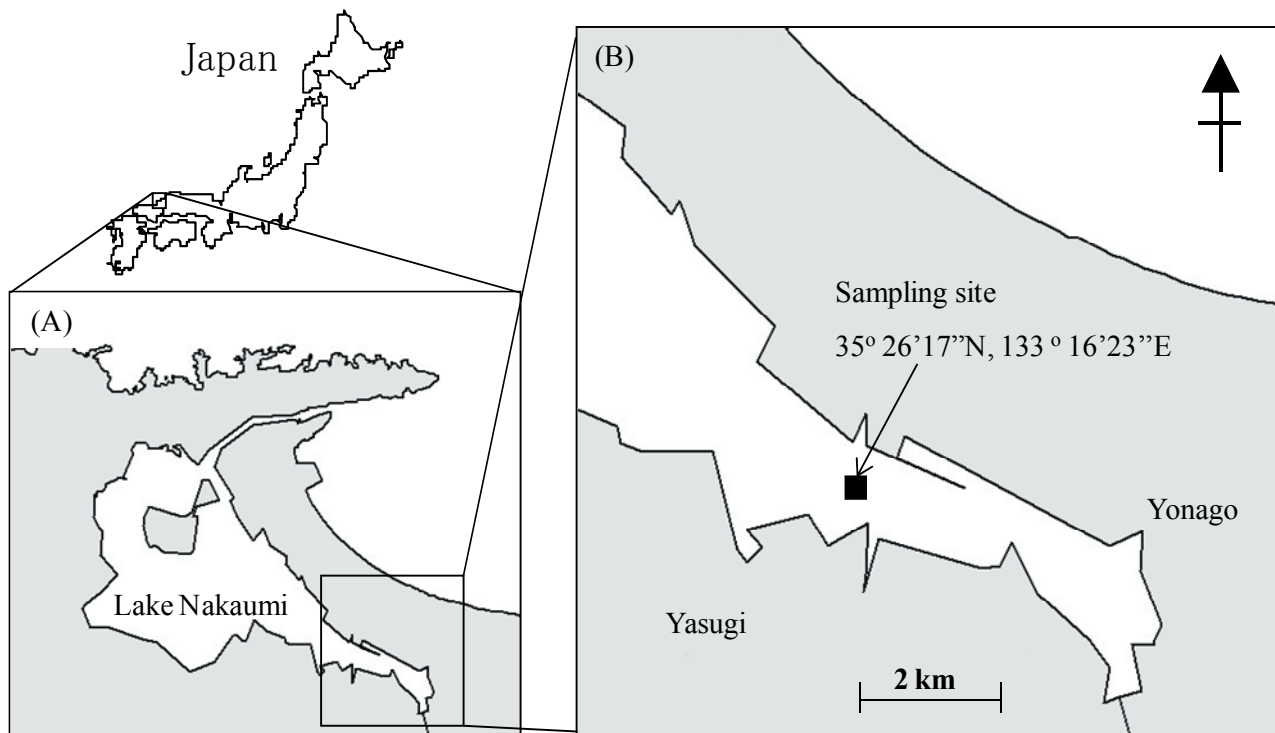


図-2(a) 中海 (A), および米子湾における採泥地点周辺(B)の平面図.

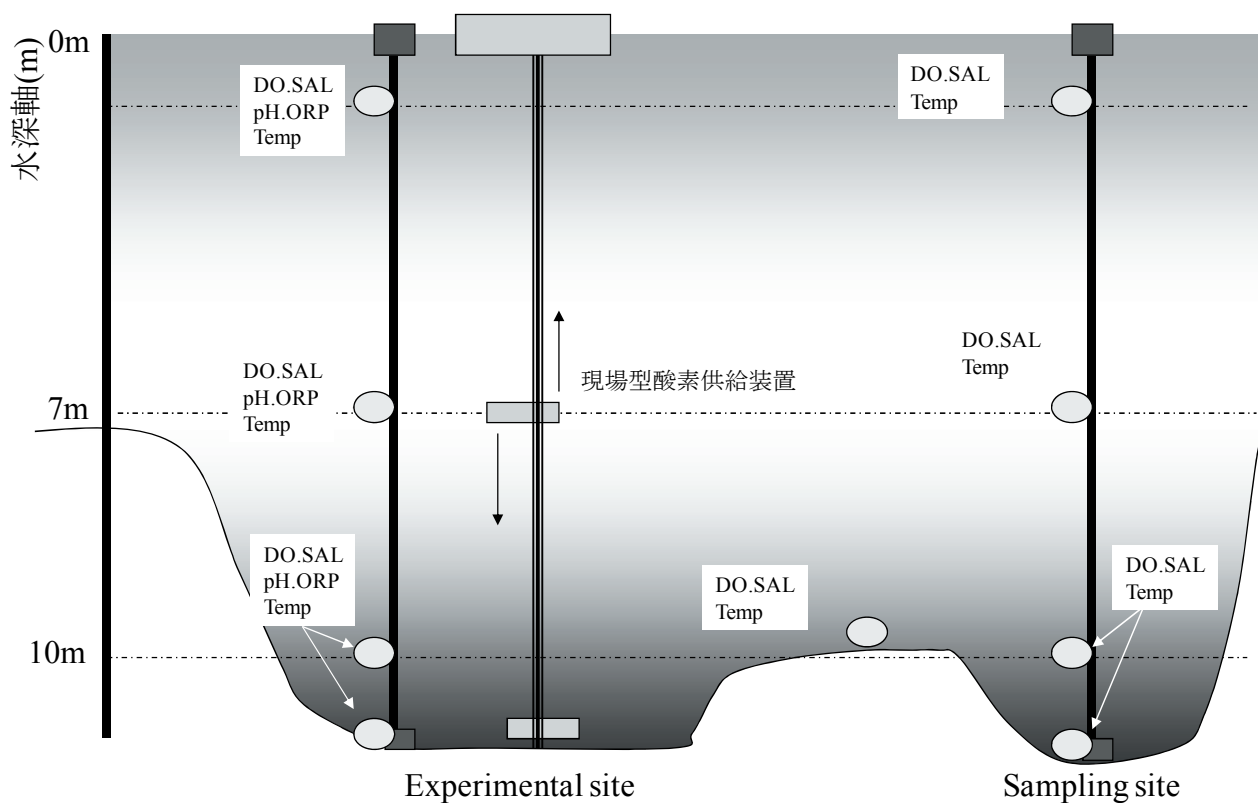
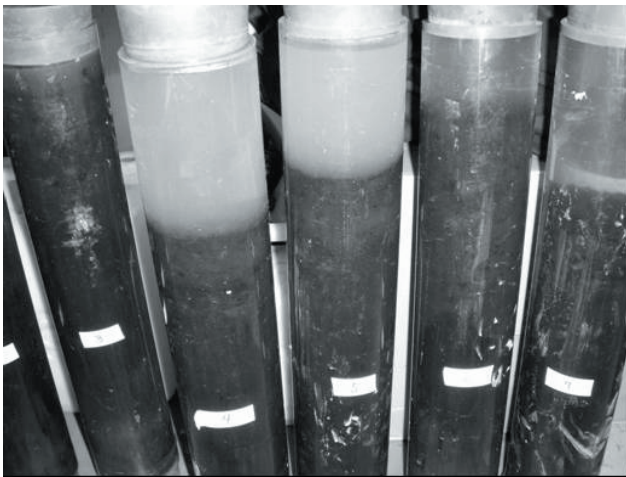


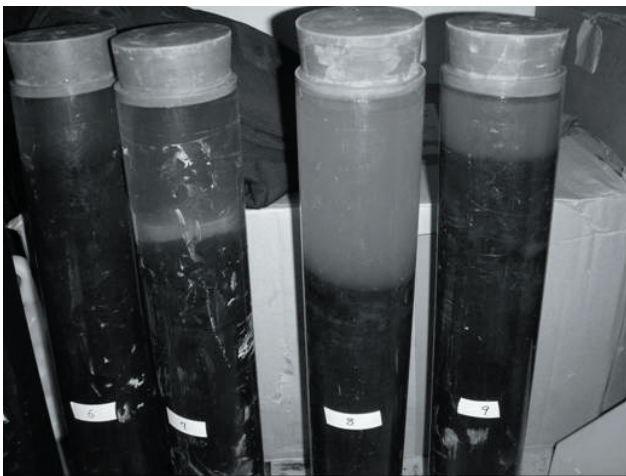
図-2(b) 採泥地点付近の鉛直断面概略図. 採泥現場付近には中央部を約4 mの高さのマウンドで区切られた2つの窪地が存在する. 本稿で扱う室内実験において使用した未攪乱堆積物コアは, 南側(図中右側)の窪地中央部から採取された. なお, 北側(図中左側)の窪地には上下方向に移動可能な現場型酸素供給装置が設置されており, 酸素濃度, 塩分, 水温, pH, 酸化還元電位等が継続して測定されている.



(a) CORE1, CORE2, CORE3



(b) CORE3, CORE4, CORE5, CORE6, CORE7



(c) CORE6, CORE7, CORE8, CORE9

写真-1 採取後の未攪乱堆積物コアの状態

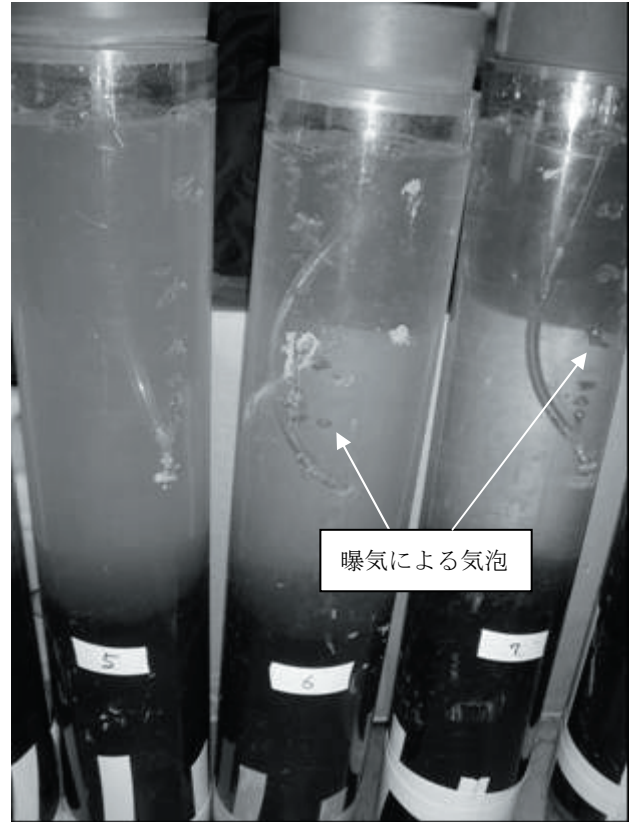


写真-2 曝気中の様子

合計9本のコアを使用し、直上水の採取時以外は暗条件で実験を行った。実験装置の概略図を図-3に示す。

未攪乱堆積物コアを実験系に設置し、曝気を開始してから約1日間順養した後、実験1を開始した。実験1においてはそれぞれ窒素ガス、空気、酸素ガスによる曝気の3条件を設定し、各条件に対して3本ずつの未攪乱堆積物コアを供し1日間の培養を行った。

実験1が終了後、空気および酸素ガスでの曝気を直ちに窒素ガスでの曝気に変更し、さらに5日間の培養を行った(実験2)。実験期間中、コア内の直上水の一部を約1日間隔で採取した(付録C参照)。直上水の採取は堆積物表面上約5 cmの位置に吸い込み口を設置したチューブを用いて行い、サンプルの空気への暴露を避けた。サンプルの一部は孔径0.45 μm のディスポーザブルフィルター(saltrius社製、MinisaltSM16555K)を用いて、採水後速やかにろ過を行った。ろ過後および未ろ過のサンプルは予め酸洗浄を施したポリ瓶にそれぞれ分取し、下記の水質分析を行うまで-25°Cで保管した。

リン溶出速度 F は、直上水中のリン酸(soluble reactive phosphorus, SRP)濃度の時間変化より、直上水容積を考慮して以下の式により求めた(Inoue and Nakamura 2009)。

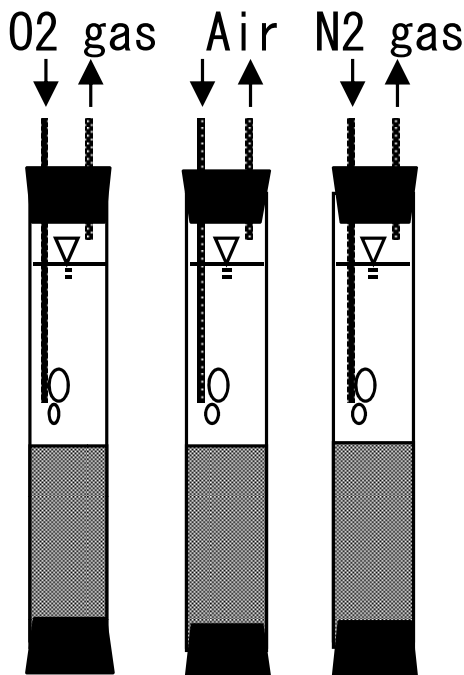


図-3 コア実験装置概略図. 高さ50 cmの円形アクリルパイプの下部約20~25 cm程度を堆積物が占めており、その上部約25 cm程度に現場で採取し過された底層水が充填されている。堆積物上約5 cmの位置に曝気に用いるチューブの口が設置されている。直上水は窒素ガス、空気、酸素ガスで曝気を行うことにより、酸素濃度の調整、直上水の攪拌を行っている。このチューブは採水にも利用し、採水時には一時的に曝気を中止し、チューブ上部に接続したシリンジを用いることにより、サンプルを空気に暴露することなく採水が可能である。

表-1 リン溶出に関する実験条件

core No.	water height (cm)	bubbling medium	
		Ex#1	Ex#2
1	23.4	O ₂	N ₂
2	25.2	O ₂	N ₂
3	21.0	O ₂	N ₂
4	25.8	air	N ₂
5	24.5	air	N ₂
6	24.6	air	N ₂
7	24.9	N ₂	N ₂
8	23.3	N ₂	N ₂
9	25.0	N ₂	N ₂



写真-3 単位容積当たりの堆積物による酸素消費・リン吸脱着速度の測定の様子

$$V \frac{dC}{dt} = F \cdot A \quad (1)$$

ここで、 V は未攪乱堆積物コア内にある直上水の容積、 C は直上水中のSRP濃度、 t は時間、 A は堆積物表面の面積(コアの断面積)を表す。実験条件を表-1に示す。

2.3 その他の実験手順

上記の培養実験に供しなかった堆積物コアから、両端を切り落としたシリンジを用いて既知容積の堆積物を切り出した。切り出した堆積物の一部は窒素ガスを充填した遠心チューブに分取し、毎分3000回転で10分間遠心分離を行い、間隙水を採取した。得られた間隙水は、孔径0.45 μm のディスクポザルフィルター(Saltrius社製、Minisalt SM16555K)を用いて速やかにろ過し、下記の分析をおこなうまで-25°Cで保管した。

間隙率は、実験終了後の堆積物コアから両端を切り落としたシリンジを用いて切り出した既知容積、既知重量の堆積物の一部を60°C、2日間乾燥させ、乾燥前後の重量差から間隙水密度を考慮して計算した。また、別の既知容積、既知重量の堆積物の一部を用いて、細井ら(1992)の手法に従い、単位容積当たりの堆積物による酸素消費速度を測定した。本手法では既知容積の底層水に既知容積、既知重量の堆積物を懸濁させ(写真-3参照)、そこでの酸素濃度の減少速度から酸素消費速度を計算し、これを全酸素消費速度とした。本研究では、ホルマリン溶液を5%になるように添加した系でも同様の測定を行い、得られた値を化学的酸素消費速度と定義した(Urban-Malinga and Opalinski 1999)。さらに、全酸素消費速度から化学的酸素消費速度を減じた値を生物学的酸素消費速度と定義した。また、窒

素ガス曝気により脱気した既知容積の底層水に、既知容積、既知重量の堆積物を懸濁させ、そこでのSRPの濃度増加および減少速度を測定することで、単位容積当たりの堆積物からのSRP脱着および吸着速度の計算を行った。以上から得られた値は、以下の数値計算のパラメーターとして使用した。

2.4 分析方法

実験中に採取したろ過サンプルおよび実験後に採取した間隙水については、3態無機態窒素（アンモニア、亜硝酸、硝酸）およびSRPの分析を、それぞれインドフェノール法、ジアゾ化法、カドミウムカラム還元-ジアゾ化法、モリブデンブルー法により行った (Clesceri et al. 1998)。この吸光度測定にはBran+Luebbe社製、TRAACS800を使用した。また、ろ過サンプルおよび未ろ過サンプルの全窒素、全リンについては、過硫酸カリウム添加によるオートクレーブを用いた熱分解後、それぞれカドミウムカラム還元-ジアゾ化法、モリブデンブルー法により分析した。この吸光度測定を含む一連の手順には、BLテック社製SWAATを用いた。粒子態窒素および粒子態リンについては、それぞれ全窒素および全リン濃度から全溶存態窒素および全溶存態リン濃度を減じることで計算した。溶存有機態窒素および溶存有機態リンについては、それぞれ全溶存態窒素および全溶存態リン濃度から無機態窒素および無機態リン濃度を減じることで計算した。

堆積物中と間隙水中の全マンガンおよび全鉄濃度については、過硫酸カリウム分解後、原子吸光法（日立ハイテクノロジーズ社製、Z-5000）により測定した。

2.5 数値計算

鉄の酸化還元は、堆積物によるリンの吸脱着に最も影響を及ぼす過程であるとされている (Borovec and Hejzlar 2001)。後述の実験結果から、粒子吸着態のSRPの重要性が指摘されたため、本研究では、Inoue et al. (2000)により提唱された直上水および堆積物中における拡散方程式に基づく非定常動態モデルに、水酸化第二鉄吸着態SRPの動態モデルを新たに導入し解析を行った。本モデルでは、酸素は直上水からの拡散により堆積物に供給され、生物学的酸素消費（呼吸）と化学的酸素消費（鉄の酸化）により消費される。間隙水中のSRPは堆積物粒子からの脱着により供給され、酸化的な環境下では水酸化第二鉄に吸着し、還元的な環境下では水酸化第二鉄の還元に伴い脱着する。本モデルにおける物質収支式は、以下のように記載される。

$$\phi \frac{\partial C_O}{\partial t} = \phi D_{zO} \frac{\partial^2 C_O}{\partial z^2} - \frac{1}{4} \phi k_{OF} C_O C_F - k_B C_O \quad (2)$$

$$\phi \frac{\partial C_P}{\partial t} = \begin{cases} \phi D_{zP} \frac{\partial^2 C_P}{\partial z^2} - k_{ad} C_P - k_{de} \{C_P - C_P(-\infty)\} & (C_O > 0) \\ \phi D_{zP} \frac{\partial^2 C_P}{\partial z^2} + k_{de} P_P - k_{de} \{C_P - C_P(-\infty)\} & (C_O = 0) \end{cases} \quad (3)$$

$$\frac{\partial P_P}{\partial t} = \begin{cases} +k_{ad} C_P & (C_O > 0) \\ -k_{de} P_P & (C_O = 0) \end{cases} \quad (4)$$

$$\phi \frac{\partial C_F}{\partial t} = \phi D_{zF} \frac{\partial^2 C_F}{\partial z^2} - \phi k_{OF} C_O C_F - \frac{1}{\alpha} k_{de} \{C_P - C_P(-\infty)\} \quad (5)$$

ここで、 C_O 、 C_P 、 C_F はそれぞれ酸素、SRP、第一鉄イオン濃度、 P_P は水酸化第二鉄吸着態のSRP（ここでは簡便のため、間隙水中濃度に換算した値で表記する）、 D_{zO} 、 D_{zP} 、 D_{zF} はそれぞれ酸素、SRP、第一鉄イオンの拡散係数、 t は時間、 z は鉛直方向のスケール（上向きを正、水・堆積物界面を0とする）、 ϕ は間隙率、 k_{OF} は化学的酸素消費（第一鉄イオンの酸化）速度係数、 k_B は生物学的酸素消費（呼吸）速度係数、 k_{ad} はSRPの吸着速度係数、 k_{de} はSRPの脱着速度係数、 α は水酸化第二鉄が還元された場合に間隙水へ帰するSRPと鉄のモル比、 $C_P(-\infty)$ は間隙水中バルク領域におけるSRP濃度を表す。本稿においては、 k_{OF} は前述の化学的酸素消費速度に、 k_B は生物学的酸素消費速度に等しいものと仮定し (Ishikawa and Nishimura 1989)、以後の解析を行った。前述の式(3)の右辺第二項は、酸素が存在する状況下ではSRPの水酸化第二鉄への吸着、酸素が存在しない状況下ではSRPの水酸化第二鉄からの脱着を表す。また、式(3)、(5)の右辺第三項は堆積物粒子からのSRPと第一鉄イオンの基礎的な脱着を表す。

リン溶出実験においては、ろ過後の底層水を直上水として用いており、そこでの生化学的な反応は無視できると仮定し、水中における各種反応速度係数は0とした。また、水・堆積物界面上では濃度およびフラックスの連続性から水中と堆積物中の拡散方程式を接続することができるため (Inoue et al. 2000)、上側境界条件としては直上水バルク部の測定濃度を与え、下側境界条件としては堆積物深さ5 cmの位置での測定濃度を与えた。さらに実際の計算においては、まず現場と同様に嫌気状態を想定した定常解を求めておき、その後馴養期間に対する計算を行った。この結果を非定常計算におけるそれぞれの初期条件として使用し、各実験条件に対する本計算を行った。

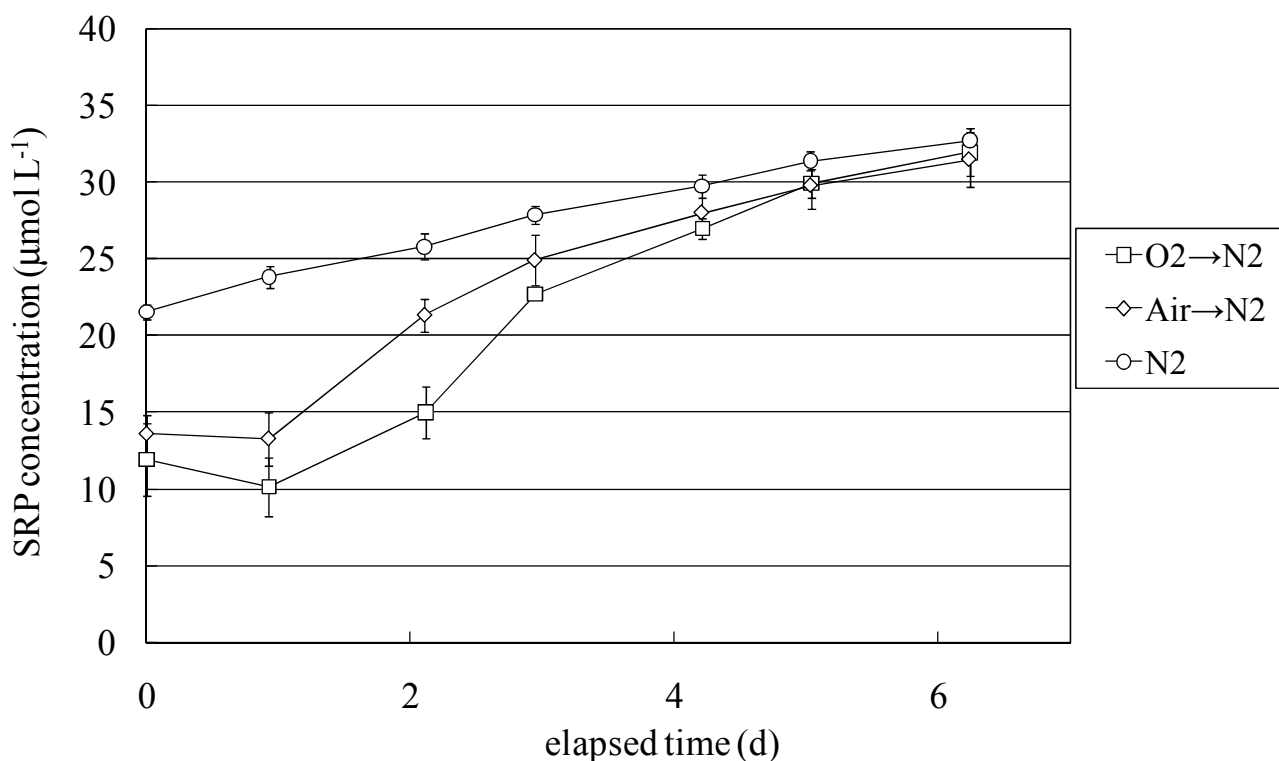


図-4 実験全期間中のSRP濃度の推移. 横軸は実験1を開始した(1回目のサンプル採取)時刻からの経過時間を示す.

3. SRP溶出速度

3.1 実験結果

採取された堆積物は全体が黒色を呈しており、嫌気状態であることが推察された. 実験1の期間中、酸素曝気を行っていた系では堆積物表層に厚さ約6 mmの酸化層が、空気曝気を行っていた系では厚さ約2 mmの酸化層がそれぞれ観察された. 実験2の期間中では、酸素曝気から窒素曝気に切り替えた系ではその1日後には堆積物表面でまだらな酸化層が確認されたが、切り替え2日後にはほぼ完全な黒色を呈していた. 一方、空気曝気から窒素曝気に切り替えた系では1日後にはほぼ完全な黒色を呈していた(付録E参照). この目視の結果から、実験1における曝気媒体の違いがその後の酸化還元電位の変遷に影響を与えていることが示唆される.

実験期間中のSRP濃度の時間変化の様子を、図-4に示す. 全実験期間中を通じて、各リンの分画の中ではSRPが優占しており、平均的には全リンの96.7%をSRPが占めていた.

窒素曝気系のコアについては、実験初期でのSRP濃度は3本の平均値が21.6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ であったが時間経過とともに単調にSRP濃度は増加し、実験終了時には同平均値は32.7

$\mu\text{mol L}^{-1}$ にまで達した.

空気曝気系のコアでは、実験1の初期でのSRP濃度は3本の平均値が13.6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ であったが、空気曝気の期間中に若干のSRP濃度低下がみられ、実験開始1日後のSRP濃度は同平均値が13.3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ であった. しかし、窒素曝気に変更後1日目には急激なSRP濃度上昇がみられ、結果として実験終了時のSRP濃度の平均値は31.5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ と、実験初期から窒素曝気を行っていた系とほぼ同程度の濃度を示した.

酸素曝気系のコアでは、実験初期でのSRP濃度は3本の平均値が11.9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ であったが、酸素曝気の期間中には空気曝気系よりも大きなSRP濃度低下がみられ、実験開始1日後のSRP濃度の平均値は10.1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ であった. しかし、窒素曝気に変更後2日目には急激なSRP濃度上昇がみられ、結果として実験終了時のSRP濃度の平均値は31.9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ と、実験初期から窒素曝気を行っていた系とほぼ同程度の濃度を示した.

また、各窒素の分画の中ではアンモニアが優占しており、平均的には全窒素の66.7%を、無機態窒素の99.8%をアンモニアが占めていた. 硝酸や亜硝酸はほとんど検出されず、酸素曝気条件下においても0.6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 以下で推移してお

り、これらによる酸化還元状態への影響は無視できるものと考えられた（付録D参照）。

1日間継続して行われた実験1について、実験前後の直上水中のSRP濃度の変化率から式(1)を用いてSRP溶出速度を計算した（図-5）。窒素曝気系では顕著なSRP溶出速度（ $0.43 \pm 0.09 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ）が確認され、この値は嫌気条件における既存の報告の範囲内の値（例えば、Sinke et al. 1990）であった。これに対し、空気曝気系におけるSRP溶出速度は、明らかに抑制されている結果となった（ $-0.09 \pm 0.16 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ）。さらに、酸素曝気系におけるSRP溶出速度は大きな負の値をとっており（ $-0.45 \pm 0.13 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ）、直上水から堆積物へのSRPの輸送が認められた。これらの曝気媒体の違いによるSRP溶出速度の差異については、統計的に明らかに有意な差であった。全実験期間を通じて直上水中では鉄濃度が検出限界以下で推移しており、目視による濁度上昇なども確認できなかったことから、これらの負のSRP溶出速度は水酸化第二鉄などとの共沈によるものではなく、酸素供給に伴い酸化に変化した堆積物表層への吸着によるものであると考えられた。

実験2においては、引き続き窒素曝気を行っている系ではSRP溶出速度は比較的安定した値（3本の平均値が $0.43 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ）を示していたが、時間経過とともにわずかに

に減少する傾向を示した（図-6）。この理由の一つとして、直上水中のSRP濃度の上昇と間隙水中のSRP濃度の減少により、水・堆積物界面における濃度勾配が減少したことが考えられる（次節参照）。一方、空気曝気および酸素曝気を行っていた条件では窒素曝気開始後にSRP溶出速度

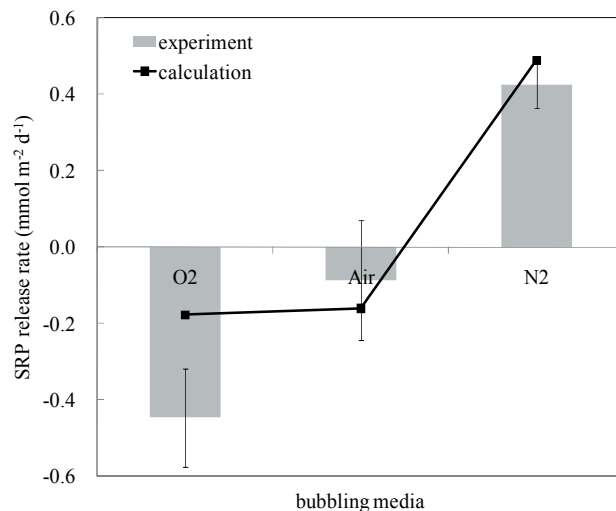


図-5 実験1におけるSRP溶出速度。棒グラフは実験から得られた値、■のプロットは数値計算結果から得られた値を示している。

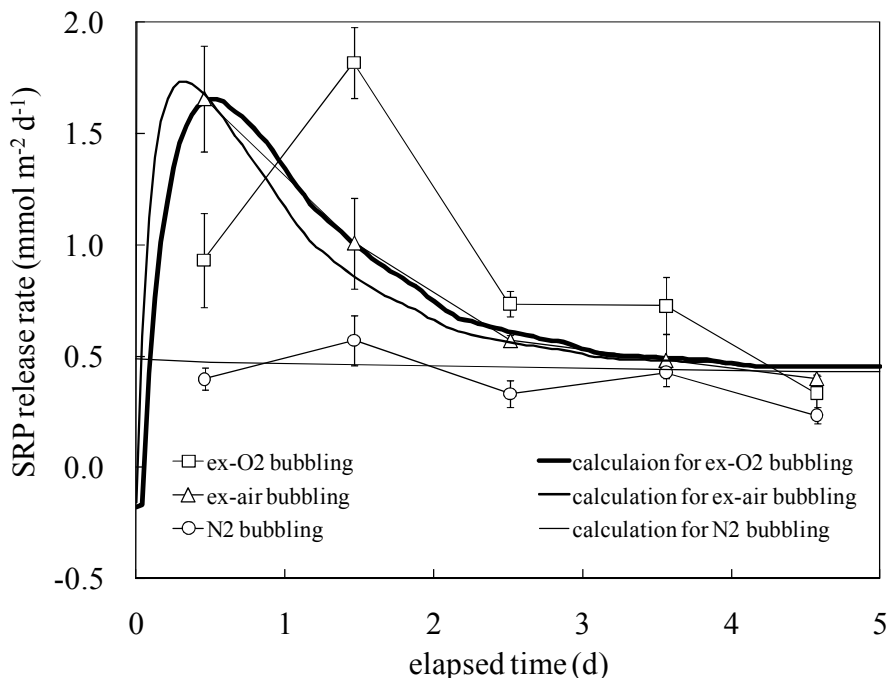


図-6 実験2におけるSRP溶出速度の推移。横軸は実験2を開始した（酸素または空気曝気から窒素曝気へと変更した）時刻からの経過時間を示す。プロットは実験結果より得られた値、実線は数値モデルにより計算された値を示す。計算の初期値（ $t=0$ の値）は実験1に対して求められた値を示している。

表-2 本稿における計算で用いられたパラメーター

parameter	notation	value	unit
apparent diffusion coefficient of O ₂	D_{zO}	2.66×10^{-3}	$\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$
apparent diffusion coefficient of SRP	D_{zP}	4.60×10^{-4}	$\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$
apparent diffusion coefficient of ferrous iron	D_{zF}	4.60×10^{-4}	$\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$
porosity	ϕ	0.96	-
rate constant of ferrous iron oxidation	k_{OF}	1.71×10^6	$\text{mm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{s}^{-1}$
rate constant of oxygen respiration	k_B	5.00×10^{-11}	s^{-1}
rate constant of SRP adsorption	k_{ad}	6.62×10^{-4}	s^{-1}
rate constant of SRP desorption	k_{de}	1.56×10^{-5}	s^{-1}
mole ratio of SRP to ferrous iron	α	84.2	-

が顕著な極大値をもつ結果となり、空気曝気から窒素曝気へと変更した系では1日後に $1.66 \pm 0.24 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 、酸素曝気から窒素曝気へと変更した系では2日後に $1.82 \pm 0.16 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ の値をとっていた。これらのSRP溶出速度の増加はいずれも一時的なものであり、続く数日間で単調に減少していき、5日後には窒素曝気を継続している系とほぼ同等の値（実験1において空気曝気であった系では $0.40 \pm 0.01 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 、実験1において酸素曝気であった系では $0.33 \pm 0.08 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ）を示した。これらの一時的で急激なSRP溶出は、窒素曝気への変更に伴う堆積物表層中での水酸化第二鉄の還元と、そこからのSRP脱着によるものであると考えられる。SRP溶出速度の非定常的な動態に関する時間スケールについては、4.2節で議論する。

3.2 計算結果

計算に用いられたパラメーターを表-2に示す。実験1の各条件に対応するSRP溶出速度の計算結果（窒素曝気系については $0.49 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 、空気曝気系については $-0.16 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 、酸素曝気系については $-0.18 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ）は、定性的には実験結果を良好に再現していた（図-5）。しかし、酸素曝気系に対する計算結果は、室内実験により得られた大きな負の溶出速度（ $-0.45 \pm 0.13 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ）を過小評価する結果となった。室内実験での堆積物表層において測定された溶存態の鉄/SRP比が5-10以下（データは示していない）であったことを考えると（Williams et al. 1971）、これは酸素曝気が単なる水酸化第二鉄の生成以外の効果、例えばSRPを吸着可能なマンガ（Gonsiorezyk et al. 1998）やアルミニウム（Gonsiorezyk et al. 1998; Berkowitz et al. 2006）の水酸化物の生成や、硫化物の還元に伴う(Fe,

Mn)₃(PO₄)₂の生成といった効果（Caraco et al. 1991）が存在することを示唆している。

実験1の条件に対する鉛直方向濃度分布の計算結果より、酸素の堆積物への浸透厚さは、空気曝気の場合は約2.6 mm、酸素曝気の場合は約7.2 mmとなっていた（図-7(A)）。これは単に、酸素濃度の上側境界条件（直上水パルク領域の酸素濃度）の違いを反映しているためであるが、実験1において目視により確認された酸化層厚さの違いと同様の傾向を示すものであった。その結果、水酸化第二鉄の形成範囲にも差異が生じ、水酸化第二鉄への吸着によるSRP濃度の減少がみられる層厚にも差異がみられる（図-7(B)）。水酸化第二鉄吸着態のSRP (PP) の鉛直分布は、空気・酸素曝気の両方の系において、層の上下端でそれぞれ極大値がみられるが、それらが存在する範囲はそれぞれの酸素の分布を反映した結果となっている（図-7(C)）。これら上下2つの極大値はそれぞれ、直上水および堆積物深層から拡散により輸送されたSRPが蓄積した結果であると考えられる。

このような堆積物表層におけるSRPの蓄積が、実験2における酸素供給停止後の急激なSRP溶出の原因であると考えられるが（図-6）、計算結果は実験2における空気曝気後のSRP溶出速度の時間変化の様子を良好に再現できているのに対し、酸素曝気後のSRP溶出速度の時間変化については定性的なものにとどまっており、極大値出現までの時間を過小評価している。これは、計算モデルにおいては酸化還元電位をパラメーターとして採用しておらず、酸素曝気停止後の堆積物表層における酸化還元電位の低下に要する時間差を表現できないためであると推測される。その結果、計算では堆積物表層の酸素が枯渇するとすぐに

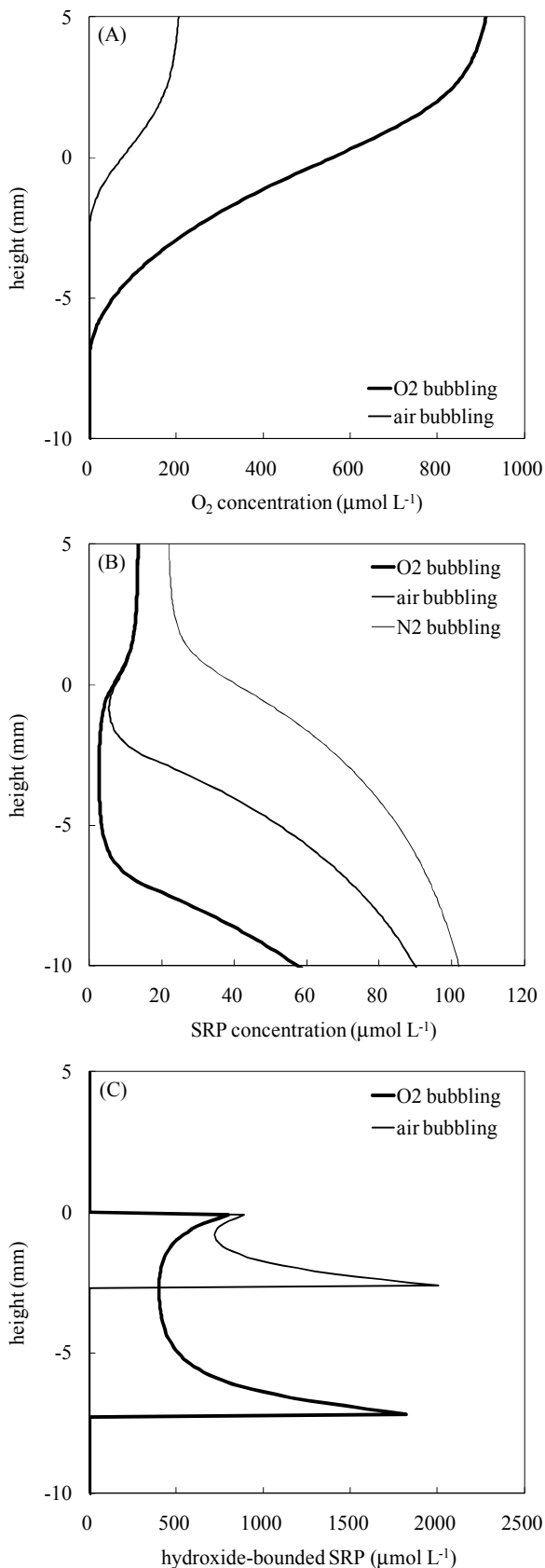


図-7 実験1開始から1日後の水・堆積物界面近傍における各種濃度の計算結果。縦軸の0は水・堆積物界面を表す。

SRPの脱着が開始される結果となり、実験で見られたような約2日間の時間差を再現できなかったものと考えられる。

窒素曝気条件下におけるSRP溶出速度の計算結果は、わずかな減少傾向を示していた。これは単にSRP溶出に伴い、SRP濃度の上側境界条件（直上水バルク領域のSRP濃度）が時間経過とともに徐々に上昇していくためである。この現象については定性的には実験結果と同様の傾向を示しているが、計算結果はSRP溶出速度の減少率を過小評価している。実験2の窒素曝気系においてみられたSRP溶出速度の減少については、SRP溶出による堆積物中の粒子態SRPの減少、それに伴う間隙水中SRP濃度の低下が理由の一つとして考えられる。

以上の結果をまとめると、深層空気曝気や深層酸素曝気は堆積物からのSRP溶出に対して明らかな抑制効果を持つことが示された。しかし、曝気を中断した場合にはその抑制効果は持続せず、曝気期間中に堆積物表層に蓄積されたSRPが曝気中断後1-2日で集中して溶出することが予想された。また、この非定常的な現象には、堆積物表層に蓄積した粒子吸着態のSRPの挙動が重要な役割を果たしていることが示された。

Cowell et al. (1987)は深層曝気システムを用いた現場実験を行っており、曝気装置の故障後に底層SRP濃度が急激に増加し、深層曝気以前や曝気期間中よりも高い値となったことを報告している。この理由は、上述のように曝気期間中に堆積物表層にSRPの蓄積がおこっており、これが急激に溶出したことによるものである可能性がある。

4. 考察

4.1 負のSRP溶出速度について

室内実験の結果から、空気または酸素による曝気の期間中、直上水中のSRP濃度について有意な減少が確認された（図-4参照）。この原因については、i)直上水中において何らかの酸化物とSRPが吸着し、共沈した可能性 (Dittrich et al. 1997)；またはii)直上水中のSRPが拡散により直上水から堆積物表層へ輸送され吸着された可能性；iii)およびそれらの過程の組み合わせが考えられる。

本実験においては、馴養前には直上水中に硫化物とみられる白濁が見られたが、実験1開始時までにはなくなっていた。また、Ashley (1983)によると、深層曝気は主なイオン（例えば Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）とリンの共沈を引き起こし、濁りが発生するとしているが、実験中の曝気量は十分に大きく、水中で酸化されたものが1日以内の時間スケールで沈殿することは考えにくい。それにもかかわらず、直上水においては濁度の増加は観察されず、粒子態リン濃度も低い値に

保たれており、直上水中の全鉄濃度も検出限界以下であった(付録D参照)。以上の結果から、SRPと何らかのイオン酸化物との共沈はなかったものと考えられる。

一般的には、SRPを吸着する水酸化第二鉄の形成は、底層水中においても間隙水中においてもSRPの主要なシンクであると考えられている(Mortimar 1971)。モデル計算の結果は空気曝気系のSRPの挙動を良好に再現しているため、実験2の空気曝気系でみられた負のSRP溶出速度は、堆積物表層におけるSRP吸着と間隙水中のSRP濃度の減少に伴う拡散輸送によるものであると考えられる。しかし、酸素曝気系でみられたより大きな負の値については、SRPを吸着可能なマンガン(Gonsiorezyk et al. 1998)やアルミニウム(Gonsiorezyk et al. 1998; Berkowitz et al. 2006)の水酸化物の生成や、硫化物の還元に伴う $(\text{Fe, Mn})_3(\text{PO}_4)_2$ の生成(Caraco et al. 1991)、酸化還元電位の変化に伴う底生細菌の生理的な変化(Pomeroy et al. 1965; Prepas and Burke 1997)などの他の要因を検討する必要がある。これらの物理化学的または生物学的過程の時間スケールについてはいまだ研究は十分ではなく、今後の検討が待たれる。さらに、酸素濃度の差異によって生成される水酸化鉄の形態についても変化が生じる可能性がある(Pourbaix and Zoubov 1974)。今後は、これら形態別の水酸化鉄の吸着速度定数の違いについても検討の余地がある。

4.2 SRP溶出に関する応答時間について

Libriussen et al. (2009)の指摘にあるように、底層への酸素供給は移動しやすいリンの堆積物表層への蓄積を促し、蓄積されたリンは酸素供給を中止すると水中へ回帰する。本研究の結果はその現象が非常に重要であることを示しており、酸素供給停止後数日以内に水中への回帰が起こることを指摘している。

ここでは、堆積物中におけるSRPの脱着と拡散が、空気または酸素曝気停止後のSRP溶出の応答を支配する過程であると考えられる。ここで、SRPの脱着に関する時間スケール τ_{de} と、堆積物中におけるSRP拡散に関する時間スケール τ_s は、以下のように定義される(Inoue et al. 2000)。

$$\tau_{de} = \frac{1}{k_{de}} \quad (6)$$

$$\tau_s = \frac{\lambda^2}{2D_{zP}} \quad (7)$$

ここで、 λ は堆積物中のSRP濃度分布に関する長さスケールを表す。

本稿においてはSRP脱着実験の結果から、 k_{de} として

$1.56 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ を採用したため、 τ_{de} は17.8時間と計算された。また、還元条件下では水酸化第二鉄からのSRP脱着が堆積物中でのリン循環に重要であると考えられるため、ここでは λ は水酸化第二鉄の形成長さスケールと仮定する。計算結果から空気曝気系の場合の λ の値は2.6 mm、酸素曝気後の場合の λ の値は7.2 mmであったため、 τ_s はそれぞれ2.2時間および16.8時間と計算された。この結果から、モデル計算によるSRP溶出の時間変動はこれらの現象の組み合わせであると解釈できた。

しかし、モデル計算の結果は酸素曝気後のSRP溶出ピークの時間遅れを再現できていない。実験2における酸素曝気系の実験結果とモデル計算とのSRP溶出速度極大をとるまでの時間遅れの差は約1日であり、これは与条件に対する酸化還元電位の低下に要する時間であると考えられる。この問題を解決するためには、酸化鉄の形態や酸化還元電位、またはそれを代替するパラメーターを導入し、環境条件の変動に対するそれらの非定常的な変動過程をモデル化する必要がある。

4.3 SRP溶出速度の一時的な増加について

Gächter et al. (1988)は堆積物中の微生物からのリンの放出や取り込みについて検討するため、堆積物中の細菌を用いた室内培養実験を行っている。それによると、好気条件下で培養された細菌群は、嫌気条件になった場合、60時間以上にわたってSRPを放出し続けた。本実験では、嫌気条件に変化した後の一時的なSRP溶出速度の増加は2日以内にほぼ完了しており、その後の数日間は単調に減少している。このように、Gächter et al. (1988)でみられたSRP溶出速度の変動時間スケールと本研究でみられた時間スケールはかなり異なる。また、採泥した時点で直上水は無酸素化しており、実験による空気または酸素曝気の継続時間は2日間しかなかったため、好気性細菌群は十分には発達しておらず、好気性細菌や通性嫌気性細菌によるリン蓄積(Fleischer 1983)はそれほど多くはなかったことが予想される。

よって本実験においてみられた、嫌気条件に変化後の一時的なSRP溶出速度の増大は、堆積物中の細菌からのリン放出によるものではなく、計算結果から示されたように水酸化第二鉄からの脱着によるものであると推論した。しかしFleischer (1986)によると、微生物によるリン摂取過程は、化学的な吸着過程と同様もしくはそれよりも速い過程であるとされる。本実験結果には、好気性細菌または通性嫌気性細菌の堆積物中での存在密度や、それらの空気曝気または酸素曝気中におけるリン摂取速度に関するデータがない。好気条件から嫌気条件へと変化した際の、堆積物か

らのリンの溶出に対する一時的な生物学的過程の変化が及ぼす影響については、今後さらなる検討が必要である。

5. まとめ

本研究では、深層空気曝気または深層酸素曝気の不連続的な運転に伴う、水・堆積物界面におけるSRP輸送の短期的な応答について、室内実験および数値計算によって検討した。本室内実験は未攪乱堆積物コア内の限られた容積の直上水を純酸素で曝気するという非常に極端な条件での検討であり、直上水中における酸素濃度の最大値は $900 \mu\text{mol L}^{-1}$ にも達していた。しかし、そのような極端な条件下においても、曝気終了後にはその酸素供給の効果が持続せず、酸素供給停止後2日以内の間に多量のSRPの水中への回帰が認められた。この非定常的な変動は堆積物表層に粒子吸着態のSRPが高濃度に蓄積することに起因し、短期的なSRPの挙動の把握に対しては粒子吸着態の動態を正確に検討する必要があることが示された。このように、空気や純酸素を用いた酸素供給により一時的には堆積物からのリン溶出を抑制することは可能であるものの、酸素供給停止後もその効果を継続させることは困難であると考えられる。

環境条件の変化に伴うSRPの応答は他の物質と比べて速いと考えられ、これは時空間的に局所的な現象が水・堆積物界面におけるリンの動態に重要であることを意味している。深層曝気現場における酸素供給が時空間的に一樣であることは考えにくく、結果としてこのような時空間的に局所的な変動が、深層曝気に関する現場観測データの解釈を難しくしている可能性がある。この観点からは、深層曝気による酸素供給の効果を定量的に把握するためには、より詳細で時空間的に密な現場観測が求められることになる。

今後の課題としては、酸素曝気条件における負のSRP溶出速度の再現性を改善する目的として、

- (1) 本稿で取り上げた水酸化鉄以外のSRPを吸着可能な酸化物質（例えばマンガンやアルミニウム）のモデル化、およびそれらのSRP吸着速度定数の定量化；
- (2) Caraco et al. (1991)により指摘された硫化物の還元に伴う $(\text{Fe, Mn})_3(\text{PO}_4)_2$ の生成のモデル化、およびその生成速度係数の定量化；
- (3) Pomeroy et al. (1965)やPrepas and Burke (1997)などが指摘している、酸化還元電位の変化に伴う底生細菌の生理的な変化のモデル化、およびその生物学的過程の時間スケールの定量化；
- (4) 各種形態別の水酸化鉄の吸着速度定数の定量化；

などが挙げられる。また、酸素曝気から窒素曝気へと移行する過程における応答時間の再現性を改善することを目的とした場合は、

- (5) 酸素供給時の別形態の酸化鉄の存在の有無の確認
 - (6) 酸化還元電位またはそれを代替するパラメーターの導入
 - (7) 環境条件の変動に対するそれらの非定常的な変動の定量化；
- などの必要があり、今後も引き続き検討を行っていく必要がある。

(2011年4月27日受付)

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金（代表者：清家泰、課題番号：No. 19201016、高酸素水生成装置を用いる汽水湖貧酸素水塊の水質改善及び湖底の底質改善）により行われた。ここに記して、謝意を表す。

参考文献

- 井上徹教, 中村由行, 足立義彦 1999. 環境条件のステップ的な変化に伴う堆積物の酸素消費・リンの溶出の応答. 水工学論文集 43: 1013-1018.
- 国立環境研究所 1996. 閉鎖性海域における水界生態系機構の解明及び保全に関する研究（平成3～6年度）国立環境研究所特別研究報告 SR-20-96.
- 佐々木淳, 磯部雅彦, 渡辺晃, 五明美智男 1996. 東京湾における青潮の発生規模に関する考察. 海岸工学論文集 43: 1111-1115.
- 中村由行 1997. 境界層における貧酸素化とリンの溶出. 沿岸海洋研究 35(1): 15-25.
- 中村由行 2006. 我が国における浚渫跡地の現状と修復. 海洋理工学会誌 12(2): 43-50.
- 細井由彦, 村上仁士, 上月康則 1992. 底泥による酸素消費に関する研究. 土木学会論文集 456/II(21): 83-92.
- Ashley, K. I. 1983. Hypolimnetic aeration of a naturally eutrophic lake: Physical and chemical effects. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 40(9): 1343-1359.
- Berkowitz, J., M. A. Anderson and C. Amrhein 2006. Influence of aging on phosphorus sorption to alum floc in lake water. Water Research 40(5): 911-916.
- Berner, R. A. 1973. Phosphate removal from sea water by adsorption on volcanogenic ferric oxides. Earth and Planetary Science Letters 18(1): 77-86.
- Beutel, M. W. and A. J. Horne 1999. A review of the effects of

- hypolimnetic oxygenation on lake and reservoir water quality. *Lake and Reservoir Management* 15(4): 285-297.
- Borovec, J., and J. Hejzlar 2001. Phosphorus fractions and phosphorus sorption characteristics of freshwater sediments and their relationship to sediment composition. *Archiv für Hydrobiologie* 151(4): 687-703.
- Boström, B., J. M. Andersen, S. Fleischer, and M. Jansson 1988. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. *Hydrobiologia* 170(1): 229-244.
- Burns, F. L. 1998. Case study: automatic reservoir aeration to control manganese in raw water Maryborough town water supply Queensland, Australia. *Water Science and Technology* 37(2): 301-308
- Caraco, N., J. J. Cole and G. E. Likens 1991. A cross-system study of phosphorus release from lake sediments. *Comparative Analysis of Ecosystems: Patterns, Mechanisms and Theories*. J. J. Cole, G. Lovett and S. Findlay. New York, Springer-Verlag: 241-258.
- Caraco, N. F., J. J. Cole, and G. E. Likens 1993. Sulfate control of phosphorus availability in lakes - A test and re-evaluation of Hasler and Einsele's model. *Hydrobiologia* 253(1-3): 275-280.
- Chipofya, V. H. and E. J. Matapa 2003. Destratification of an impounding reservoir using compressed air--case of Mudi reservoir, Blantyre, Malawi. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 28(20-27): 1161-1164.
- Clesceri, L. S., A. E. Greenberg and A. D. Eaton 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Maryland, APHA, AWWA, and WEF.
- Cowell, B. C., C. J. Dawes, W. E. Gardiner, and S. M. Sceda 1987. The influence of whole lake aeration on the limnology of a hypereutrophic lake in central Florida. *Hydrobiologia* 148(1): 3-24.
- Dittrich, M., T. Dittrich, I. Sieber, and R. Koschel 1997. A balance analysis of phosphorus elimination by artificial calcite precipitation in a stratified hardwater lake. *Water Research* 31(2): 237-248.
- Fast, A. W., W. J. Overholtz and R. A. Tubb 1975a. Hypolimnetic oxygenation using liquid oxygen. *Water Resources Research* 11(2): 294-299.
- Fast, A. W., V. A. Dorr and R. J. Rosen 1975b. A Submerged Hypolimnion Aerator. *Water Resources Research* 11(2): 287-293.
- Fast, A. W., and M. W. Lorenzen 1976. Synoptic survey of hypolimnetic aeration. *Journal of the Environmental Engineering Division, ASCE* 102(6): 1161-1173.
- Fleischer, S. 1983. Microbial phosphorus release during enhanced glycolysis. *Naturwissenschaften* 70: 415.
- Fleischer, S. 1986. Aerobic uptake of Fe (III)-precipitated phosphorus by microorganisms. *Archiv für Hydrobiologie* 107(2)g: 269-277.
- Gächter, R., J. S. Meyer, and A. Mares 1988. Contribution of bacteria to release and fixation of phosphorus in lake sediments. *Limnology and Oceanography* 33(6): 1542-1558.
- Gächter, R., and J. S. Meyer 1993. The role of microorganisms in mobilization and fixation of phosphorus in sediments. *Hydrobiologia* 253(1): 103-121.
- Gächter, R., and B. Wehrli 1998. Ten years of artificial mixing and oxygenation: No effect on the internal phosphorus loading of two eutrophic lakes. *Environmental Science & Technology* 32(23): 3659-3665.
- Gantzer, P. A., L. D. Bryant, and J. C. Little 2009. Controlling soluble iron and manganese in a water-supply reservoir using hypolimnetic oxygenation. *Water Research* 43(5): 1285-1294.
- Gonsiorezyk, T., P. Casper and R. Koschel 1998. Phosphorus binding forms in the sediment of an oligotrophic and an eutrophic hardwater lake of the Baltic Lake district (Germany). *Water Science and Technology* 37(3): 51-58.
- Gunnars, A., and S. Blomqvist 1997. Phosphate exchange across the sediment-water interface when shifting from anoxic to oxic conditions - An experimental comparison of freshwater and brackish-marine systems. *Biogeochemistry* 37(3): 203-226.
- Höhener, P. and R. Gächter 1994. Nitrogen cycling across the sediment-water interface in an eutrophic, artificially oxygenated lake. *Aquatic Sciences* 56(2): 115-132.
- Holmer, M. and P. Storkholm 2001. Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: A review. *Freshwater Biology* 46(4): 431-451.
- Inoue, T., Y. Nakamura and Y. Adachi 2000. Non-steady variations of SOD and phosphate release rate due to changes in the quality of the overlying water. *Water Science and Technology* 42(3-4): 265-272.
- Inoue, T. and Y. Nakamura 2009. Effects of hydrodynamic conditions on sediment oxygen demand: Experimental study based on three methods. *Journal of Environmental Engineering* 135(11): 1161-1170.
- Ishikawa, M. and H. Nishimura 1989. Mathematical model of

- phosphate release rate from sediments considering the effect of dissolved oxygen in overlying water. *Water Research* 23(3): 351-359.
- Ismail, R., M. A. Kassim, M. Inman, N. H. Baharim and S. Azman 2002. Removal of iron and manganese by artificial destratification in a tropical climate (Upper Layang Reservoir, Malaysia). *Water Science and Technology* 46(9): 179-183.
- Liboriussen, L., M. Søndergaard, E. Jeppesen, I. Thorsgaard, S. Grunfeld, T. S. Jakobsen and K. Hansen 2009. Effects of hypolimnetic oxygenation on water quality: Results from five Danish lakes. *Hydrobiologia* 625(1): 157-172.
- Löfgren, S., and B. Böstrom 1989. Interstitial water concentrations of phosphorus, iron and manganese in a shallow, eutrophic Swedish lake - Implications for phosphorus cycling. *Water Research* 23(9): 1115-1125.
- McQueen, D. J. and D. R. S. Lean 1986. Hypolimnetic aeration: An overview. *Water Pollution Research Journal of Canada* 21(2): 205-217.
- Mortimer, C. H. 1971. Chemical exchanges between sediments and water in the great lakes-speculations on probable regulatory mechanisms. *Limnology and Oceanography* 16(2): 387-404.
- Nakamura, Y., and T. Inoue 1996. A theoretical study on operational condition of hypolimnetic aerators. *Water Science and Technology* 34(7-8): 211-218.
- Pomeroy, L. R., E. E. Smith and C. M. Grant 1965. The exchange of phosphate between estuarine water and sediments. *Limnology and Oceanography* 10(2): 167-172.
- Pourbaix, M., and N. d. Zoubov 1974. Iron. *In Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. M. Pourbaix (ed), Natl Assn of Corrosion: 307-321.
- Prepas, E. E. and J. M. Burke 1997. Effects of hypolimnetic oxygenation on water quality in Amisk Lake, Alberta, a deep, eutrophic lake with high internal phosphorus loading rates. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 54(9): 2111-2120.
- Prepas, E. E., K. M. Field, T. P. Murphy, W. L. Johnson, J. M. Burke, and W. M. Tonn 1997. Introduction to the Amisk Lake Project: oxygenation of a deep, eutrophic lake. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 54(9): 2105-2110.
- Singleton, V. L. and J. C. Little 2006. Designing hypolimnetic aeration and oxygenation systems - A review. *Environmental Science and Technology* 40(24): 7512-7520.
- Sinke, A. J. C., A. A. Cornelese, P. Keizer, O. F. R. Van Tongeren, and T. E. Cappenberg 1990. Mineralization, pore water chemistry and phosphorus release from peaty sediments in the eutrophic Loosdrecht lakes, The Netherlands. *Freshwater Biology* 23(3): 587-599.
- Urban-malinga, B. and K. W. Opalinski 1999. Vertical zonation of the total, biotic and abiotic oxygen consumption on a Baltic Sandy Beach. *Oceanological Studies* 28(3-4): 85-96.
- Wang, S., X. Jin, Q. Bu, L. Jiao, and F. Wu 2008. Effects of dissolved oxygen supply level on phosphorus release from lake sediments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 316(1-3): 245-252.
- Williams, J. D. H., J. K. Syers, R. F. Harris, and D. E. Armstrong 1971. Fractionation of inorganic phosphate in calcareous lake sediments. *Soil Science Society of America Journal* 35(2): 250-255.

付録

付録 A 未攪乱堆積物コア採取時の天候. 松江气象台の公開データより作成.

時	気圧 (hPa)		降水量 (mm)	気温 (°C)	露点温度 (°C)	蒸気圧 (hPa)	湿度 (%)	風向・風速 (m s ⁻¹)		日照時間 (h)	雲量	視程 (km)
	現地	海面						風速	風向			
1	1009.1	1011.7	--	23.3	20.3	23.8	83	0.8	西			
2	1009.4	1012.0	--	23.4	20.2	23.7	82	1.3	西北西			
3	1009.4	1012.0	--	23.6	20	23.4	80	1.2	西北西		10-	12
4	1009.2	1011.8	--	23.2	19.6	22.8	80	1.5	西北西			
5	1009.3	1011.9	--	23.3	19.9	23.2	81	2	南西			
6	1009.6	1012.2	--	23.6	20	23.4	80	3.2	西		9	15
7	1010.2	1012.8	--	23.9	20.2	23.7	80	2.7	西南西	0.1		
8	1010.8	1013.4	--	25.9	21.1	25	75	4.5	西	0.9		
9	1011.1	1013.7	--	26.5	19.9	23.2	67	5.9	西南西	0.7	10-	20
10	1011.1	1013.7	--	28	19.8	23.1	61	6.3	西南西	0.6		
11	1011.0	1013.6	0	26.6	20.2	23.7	68	8.8	西南西	0.4		
12	1011.2	1013.8	1	24.1	22	26.4	88	6.6	西南西	--	10-	12
13	1010.9	1013.5	0	25.7	20.9	24.7	75	6.3	西	0.3		
14	1011.7	1014.3	--	25.7	20.9	24.7	75	2.5	北西	0.1		
15	1012.4	1015.0	--	22	18.6	21.4	81	5.9	北北西	--	10	20
16	1013.1	1015.7	0	20.7	17.5	20	82	2.7	北	--		
17	1013.7	1016.3	0	19.4	17.2	19.6	87	2.6	北北東	--		
18	1014.2	1016.9	1	18.8	17.3	19.7	91	2.1	東南東	--	10	3
19	1015.0	1017.7	1	18.5	17	19.4	91	3.5	北東			
20	1015.8	1018.5	1	18.3	16.6	18.9	90	1.6	東南東			
21	1016.4	1019.1	1	18.4	16.9	19.2	91	3.1	北北東		10	3
22	1016.4	1019.1	0.5	18.5	17	19.4	91	2.6	東			
23	1016.4	1019.1	0	18.4	16	18.2	86	2.6	東南東			
24	1016.4	1019.1	0	18.4	16.4	18.6	88	2.3	南東			

付録 B 未攪乱堆積物コア採取状況

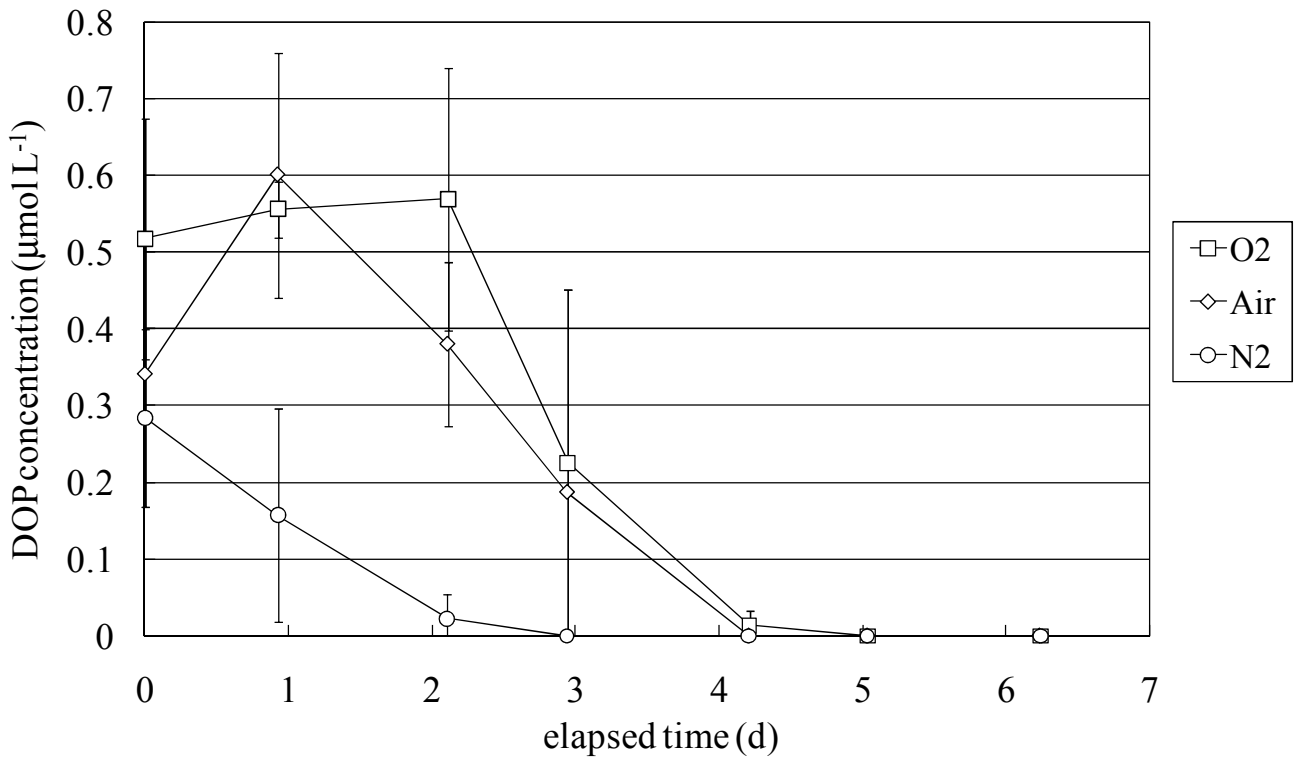
	実験開始時の		堆積物量調整後の直上水高さ (cm)			
	曝気媒体		No.1	No.2	No.3	No.4
CORE1	酸素		23.3	23.8	23.3	23.2
CORE2	酸素		25.3	25.2	24.9	25.2
CORE3	酸素		21.2	21.1	20.8	20.9
CORE4	空気		25.6	25.7	26.1	25.8
CORE5	空気		25.1	24.2	23.9	24.8
CORE6	空気		24.7	24.9	24.4	24.5
CORE7	窒素		24.9	25.1	24.9	24.5
CORE8	窒素		22.9	23.3	23.7	23.1
CORE9	窒素		24.9	25.4	24.8	24.9

付録 C リン溶出実験におけるサンプル採取時刻

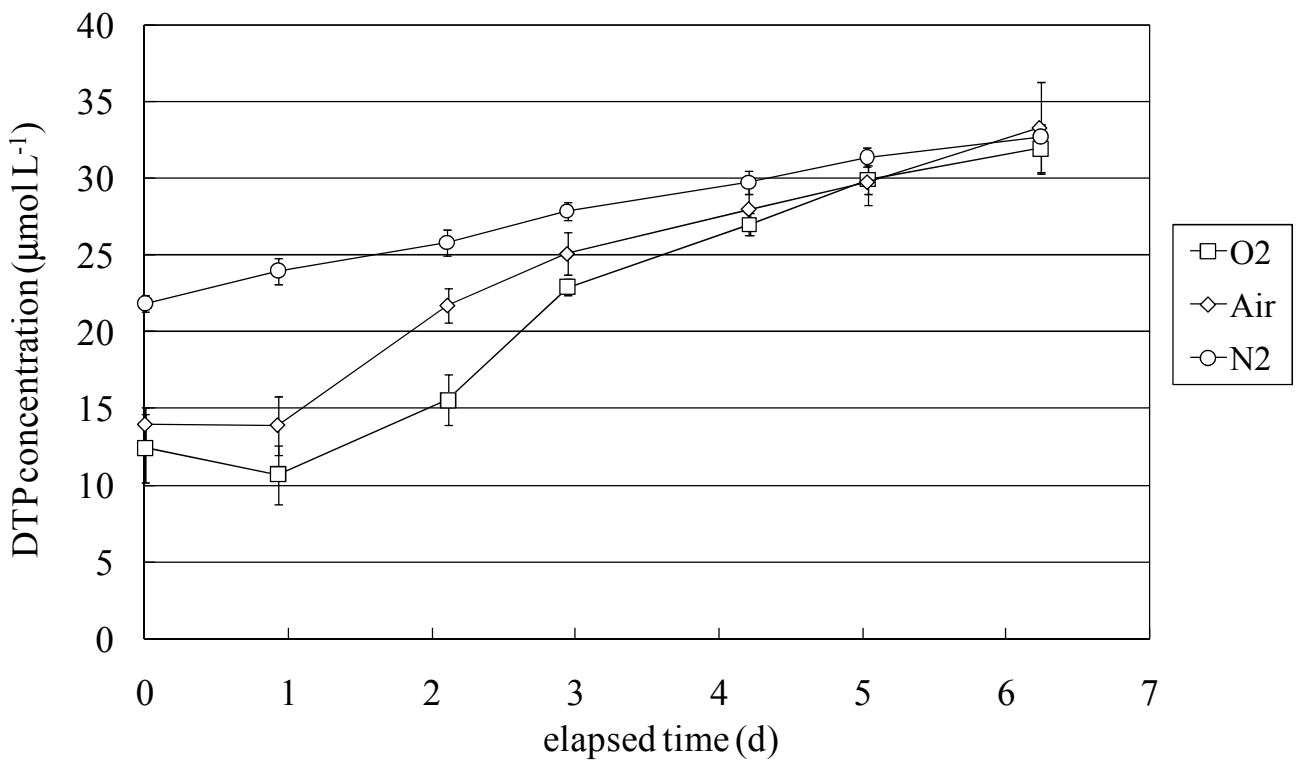
	CORE1	CORE2	CORE3	CORE4	CORE5	CORE6	CORE7	CORE8	CORE9
1st	2007/9/29 11:22	2007/9/29 11:25	2007/9/29 11:28	2007/9/29 11:32	2007/9/29 11:35	2007/9/29 11:38	2007/9/29 11:32	2007/9/29 11:35	2007/9/29 11:38
2nd	2007/9/30 9:38	2007/9/30 9:40	2007/9/30 9:42	2007/9/30 9:44	2007/9/30 9:46	2007/9/30 9:48	2007/9/30 9:50	2007/9/30 9:52	2007/9/30 9:54
3rd	2007/10/1 14:02	2007/10/1 14:06	2007/10/1 14:09	2007/10/1 14:10	2007/10/1 14:12	2007/10/1 14:12	2007/10/1 14:10	2007/10/1 14:09	2007/10/1 14:06
4th	2007/10/2 10:04	2007/10/2 10:06	2007/10/2 10:08	2007/10/2 10:10	2007/10/2 10:12	2007/10/2 10:12	2007/10/2 10:10	2007/10/2 10:08	2007/10/2 10:06
5th	2007/10/3 16:27	2007/10/3 16:29	2007/10/3 16:31	2007/10/3 16:33	2007/10/3 16:35	2007/10/3 16:33	2007/10/3 16:31	2007/10/3 16:29	2007/10/3 16:27
6th	2007/10/4 12:19	2007/10/4 12:21	2007/10/4 12:23	2007/10/4 12:25	2007/10/4 12:23	2007/10/4 12:21	2007/10/4 12:19	2007/10/4 12:18	2007/10/4 12:16
7th	2007/10/5 17:07	2007/10/5 17:09	2007/10/5 17:11	2007/10/5 17:12	2007/10/5 17:13	2007/10/5 17:14	2007/10/5 17:16	2007/10/5 17:17	2007/10/5 17:18

なお、実験 1 に先立つ馴養（窒素ガス、空気、酸素ガスによる曝気）は 2007 年 9 月 28 日 15 時から開始し、実験 2 は 2 回目の採水終了後直ちに開始（全ての曝気媒体を窒素ガスに変更）した。

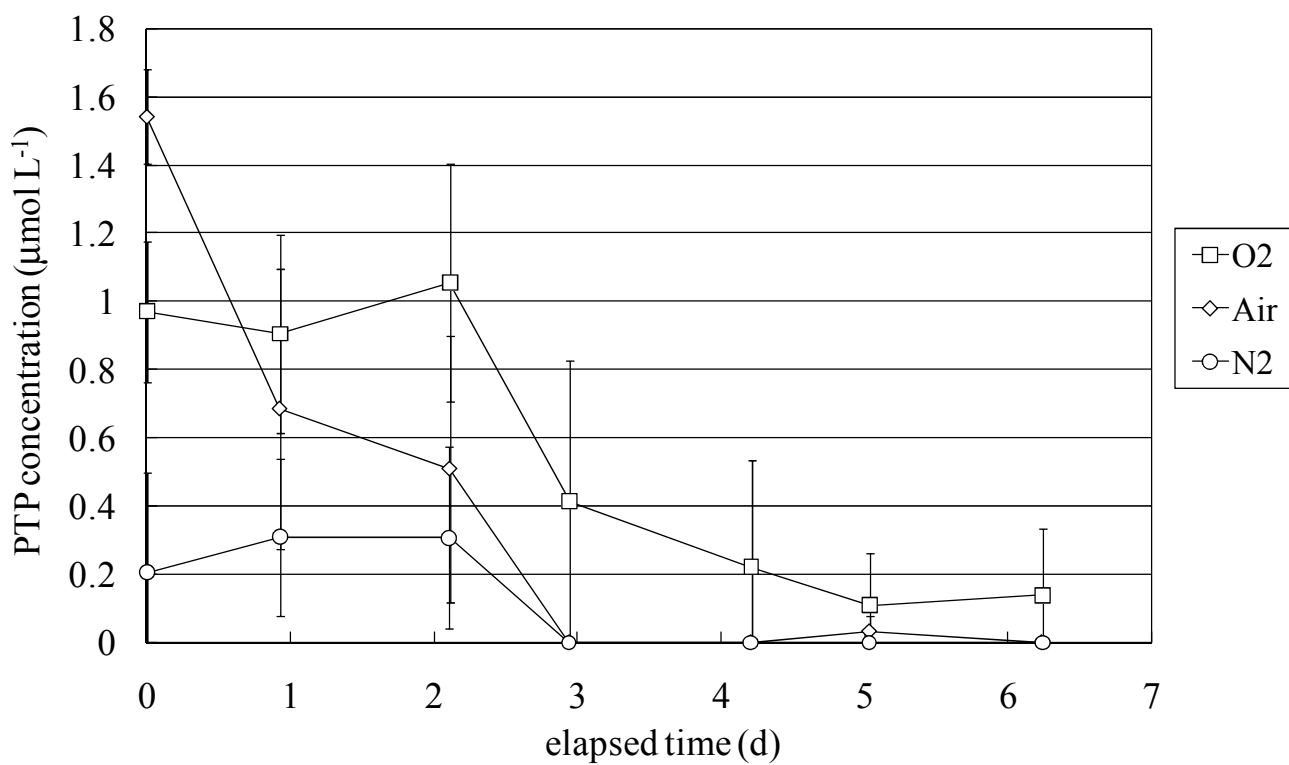
付録D 実験期間中の各種濃度の時間変化の様子



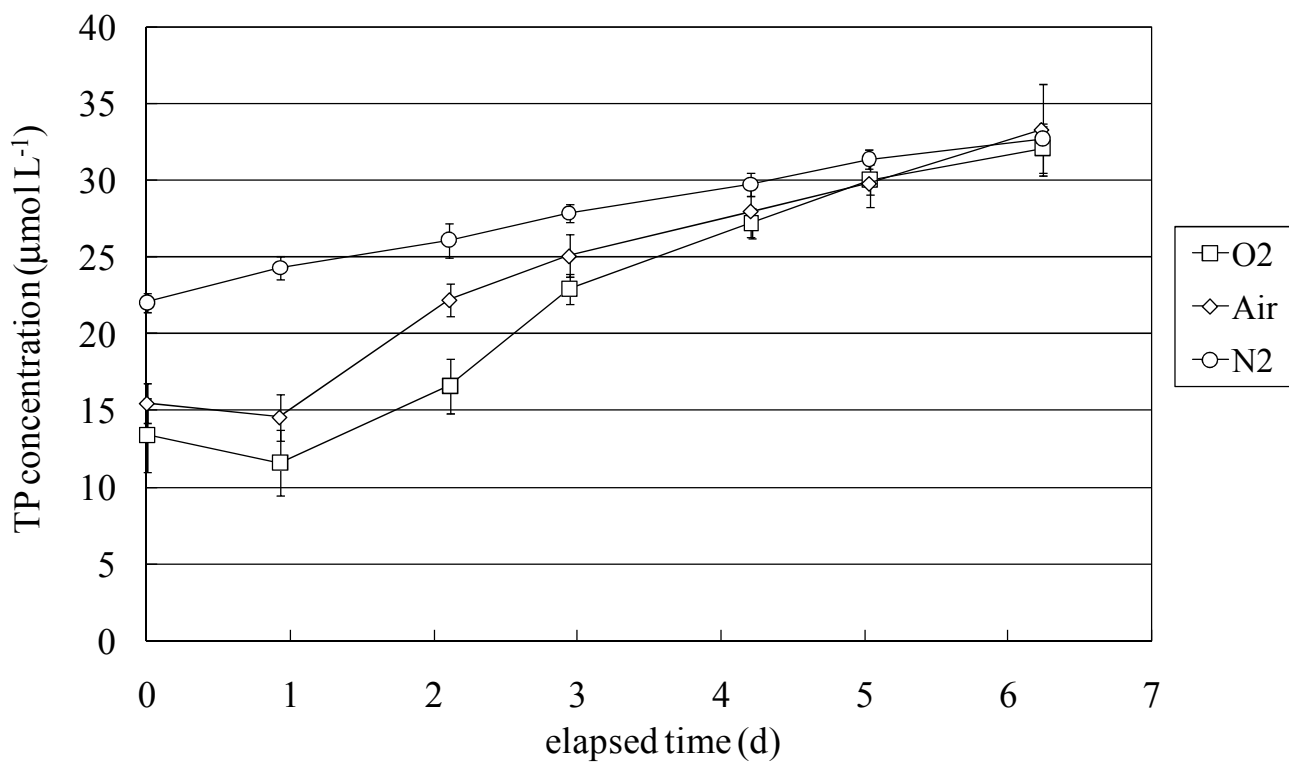
(a) 溶存有機態リン



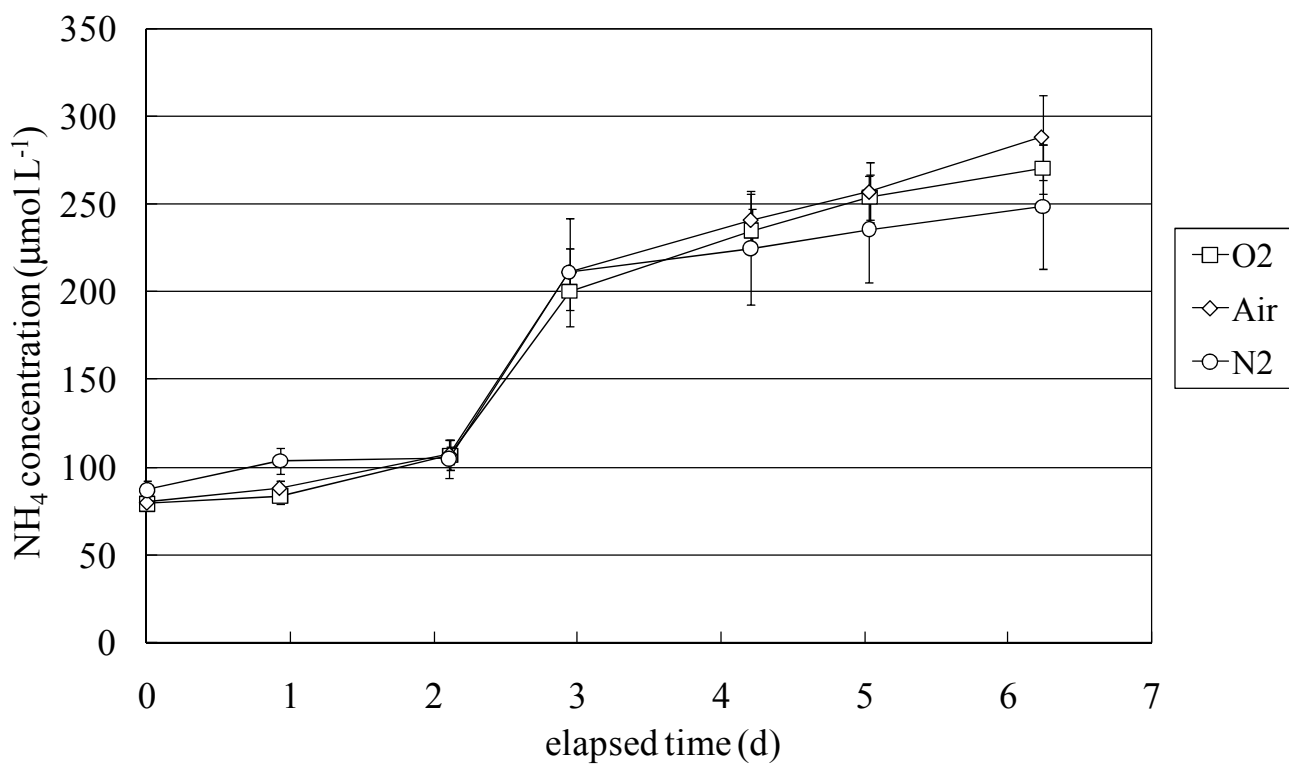
(b) 溶存態全リン



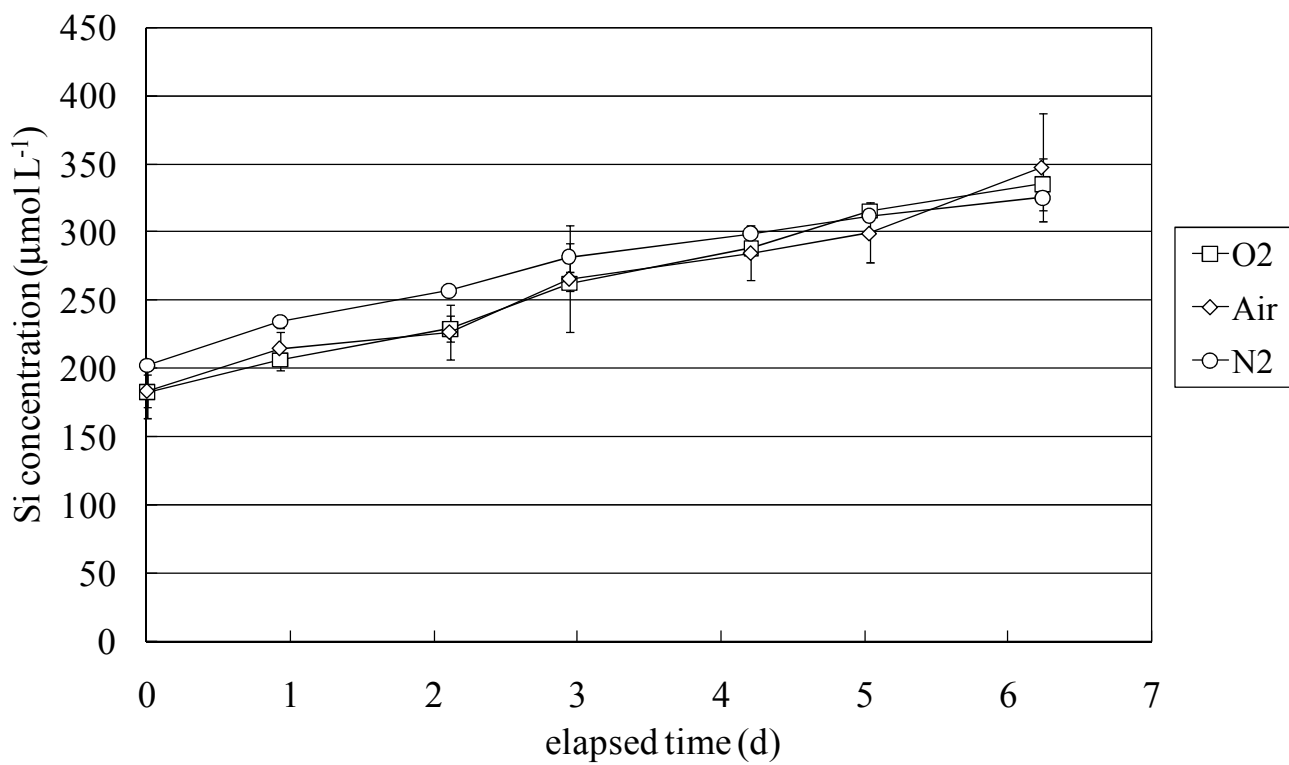
(c) 粒子態全リン



(d) 全リン

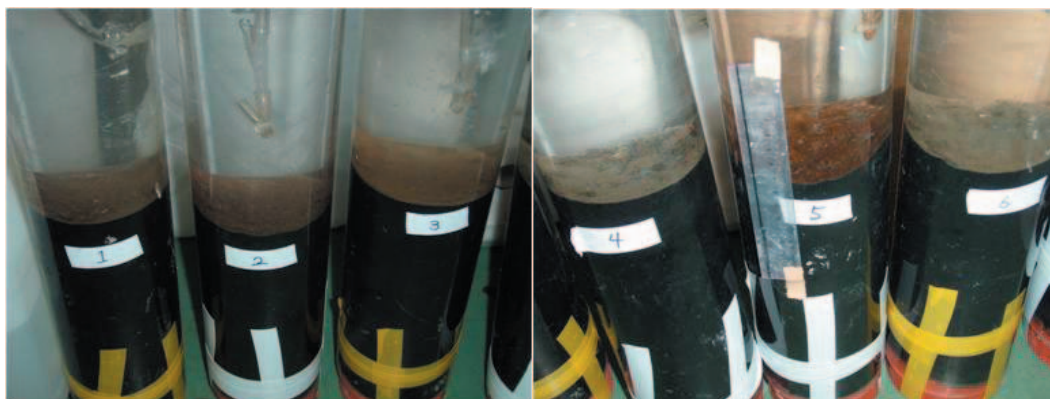


(e)アンモニア

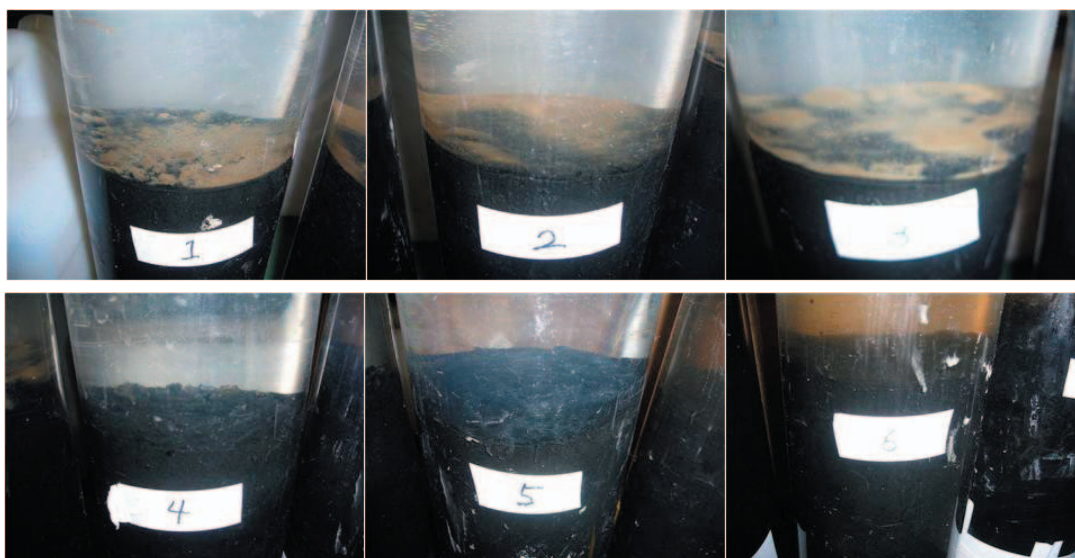


(f)ケイ酸

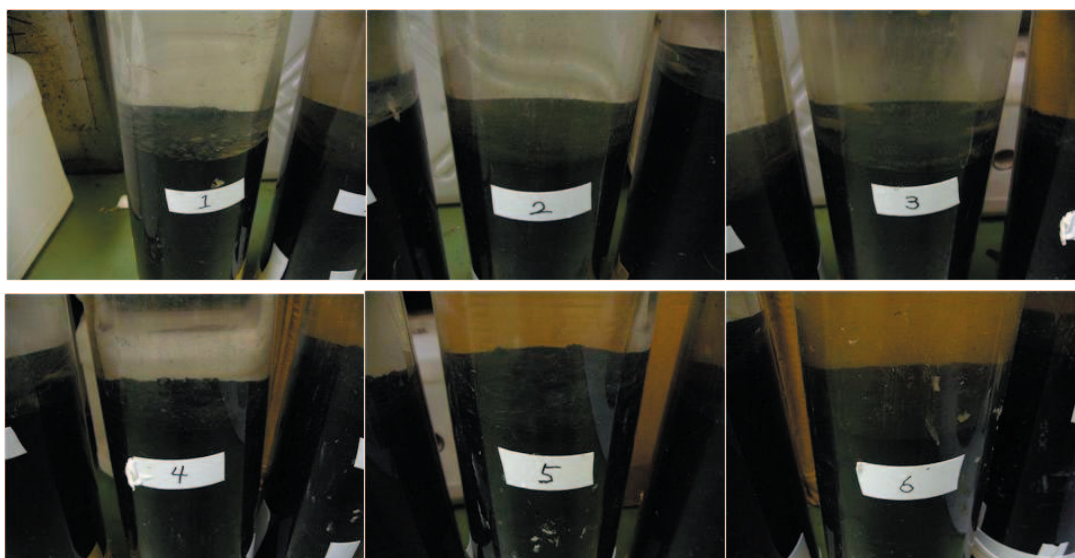
付録 E 実験期間中の堆積物表面の様子



(a) 実験開始 1 日後 (右側は酸素曝気系, 左側は空気曝気系)



(b) 窒素曝気開始 (酸素または空気曝気から窒素曝気に切り替えて) 1 日後
(上段は前に酸素曝気を行っていた系, 下段は前に空気曝気を行っていた系)

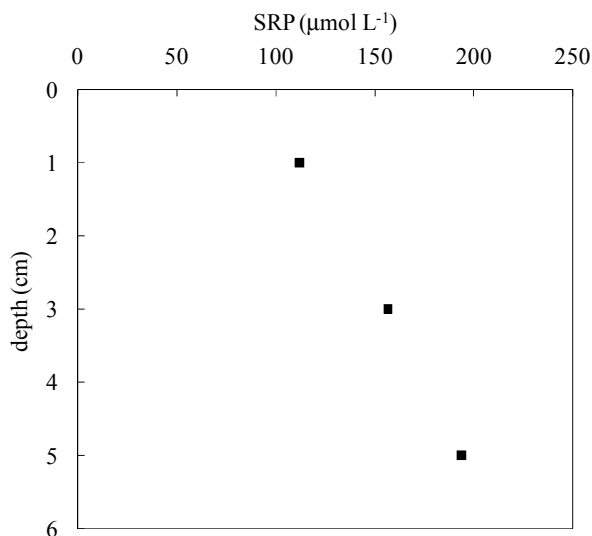


(c) 窒素曝気開始 (酸素または空気曝気から窒素曝気に切り替えて) 2 日後
(上段は前に酸素曝気を行っていた系, 下段は前に空気曝気を行っていた系)

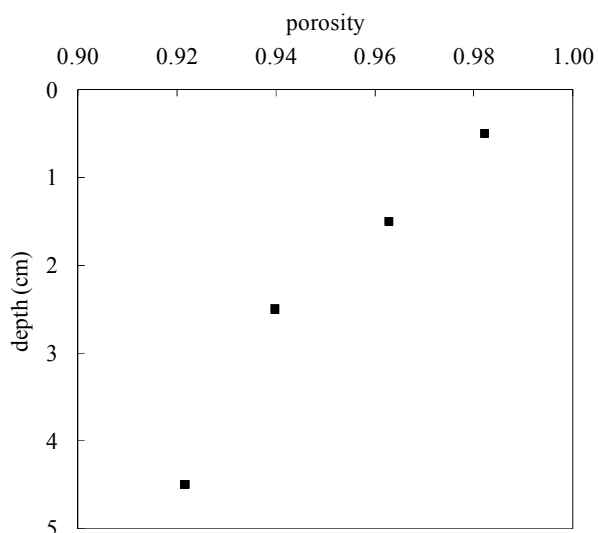
付録 F 堆積物中の各種測定値の鉛直分布

堆積物中の各種測定値（間隙率、堆積物密度、間隙水中栄養塩濃度）の鉛直分布をそれぞれ示す。

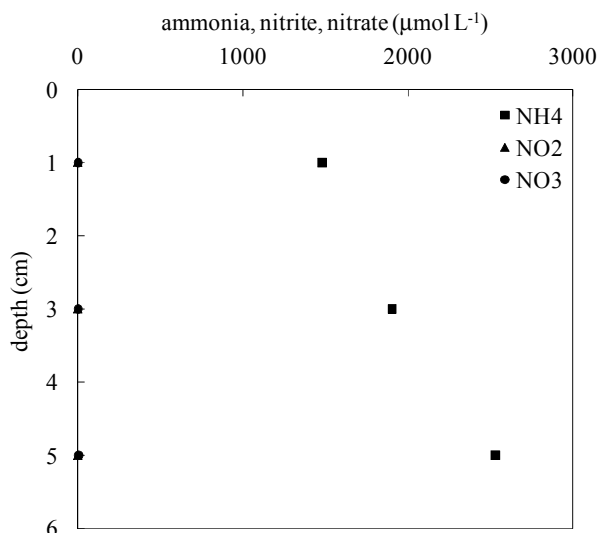
間隙率は表層から深層に向かって値が小さくなり、これは富栄養化水域によくみられる傾向であるといえる。密度にはバラつきがみられ、深さ方向との明瞭な関連は見いだせなかった。この原因については、現段階では不明である。栄養塩に関しては全て深さ方向と共に濃度の上昇がみられ、基本的には溶出傾向にあると考えられる。なお、硝酸、亜硝酸の濃度はアンモニアと比較するときわめて小さな値であり、これらが堆積物表層の酸化還元状態に与える影響は無視できると考えられる。



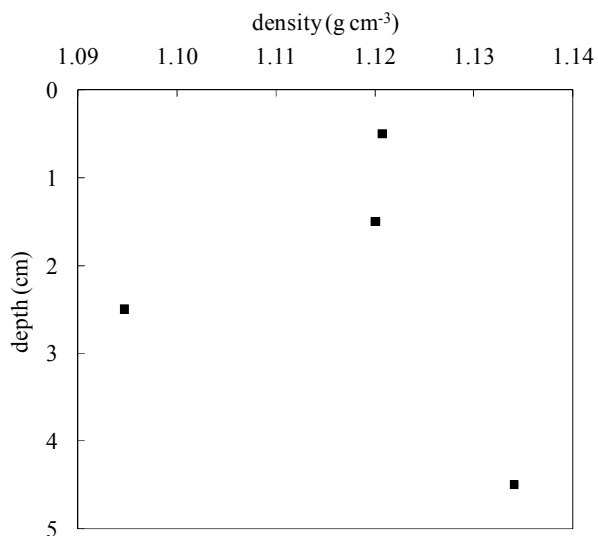
(c) SRP



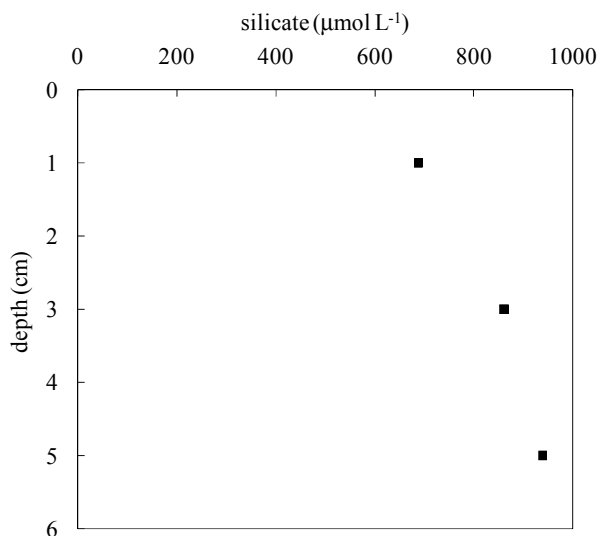
(a) 間隙率



(d) アンモニア、亜硝酸、硝酸



(b) 密度



(e) ケイ酸

港湾空港技術研究所資料 No.1237

2011.9

編集兼発行人 独立行政法人港湾空港技術研究所

発行所 独立行政法人港湾空港技術研究所
横須賀市長瀬3丁目1番1号
TEL. 046(844)5040 URL. <http://www.pari.go.jp/>

印刷所 株式会社シーケン

Copyright © (2011) by PARI

All rights reserved. No part of this book must be reproduced by any means without the written permission of the President of PARI

この資料は、港湾空港技術研究所理事長の承認を得て刊行したものである。したがって、本報告書の全部または一部の転載、複写は港湾空港技術研究所理事長の文書による承認を得ずしてこれを行ってはならない。



古紙配合率70%再生紙を使用しています